

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

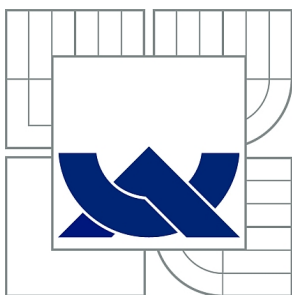
DEPOZICE PLAZMOVÝCH POLYMERŮ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

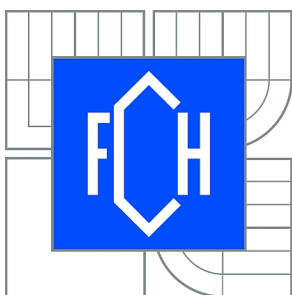
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MICHAELA MALÁ

BRNO 2010



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

DEPOZICE PLAZMOVÝCH POLYMERŮ

DEPOSITION OF PLASMA POLYMER FILMS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MICHAELA MALÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. RNDr. VLADIMÍR ČECH, Ph.D.

BRNO 2010



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0443/2009	Akademický rok: 2009/2010
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Michaela Malá	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Depozice plazmových polymerů

Zadání bakalářské práce:

Literární rešerše z oblasti plazmové polymerace
Seznámení se s plazmochemickou technologií
Zkušební depozice tenkých vrstev a jejich základní charakterizace

Termín odevzdání bakalářské práce: 28.5.2010

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Michaela Malá
Student(ka)

prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce je zaměřena na charakterizaci a přípravu tenkých polymerních vrstev plazmochemickou depozicí z plynné fáze na plošný substrát z křemíku. Hlavní součástí práce je literární rešerše z oblasti plazmové polymerace a metod charakterizace tenkých polymerních vrstev. V experimentální části byly připraveny tenké polymerní vrstvy z par monomeru tetravinylsilanu.

Připravené tenké vrstvy byly charakterizovány mikroskopickými a spektroskopickými technikami. Stanovené fyzikální a chemické vlastnosti připravených struktur byly sledovány s ohledem na depoziční podmínky v nízkoteplotním plazmatu.

ABSTRACT

This bachelor thesis is focused on the characterization and preparation of thin polymer layers deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition on silicon wafer. The main part of the work is a literature review about the plasma polymerization and methods of characterization of thin polymer layers. In the experimental section were prepared thin layers of polymer from the monomer vapor of tetravinylsilane.

Prepared thin films were characterized by microscopic and spectroscopic techniques. The physical and chemical properties of deposited films were studied with respect to the deposition conditions in low-temperature plasma.

KLÍČOVÁ SLOVA

Tenké vrstvy, plazmová polymerace, analýza plazmových polymerů

KEYWORDS

Thin films, plasma polymerization, analysis of plasma polymers

MALÁ, M.; *Depozice plazmových polymerů*. Brno, 2010. 38s. Bakalářská práce na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně, Ústav chemie materiálů. Vedoucí bakalářské práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Chtěla bych poděkovat svému vedoucímu bakalářské práce prof. Vladimíru Čechovi, Ph.D. za konzultace a odborné rady, kterými přispěl k vypracování této bakalářské práce. Další poděkování patří Ing. Lukáši Hoferkovi za veškerou pomoc, odborný výklad a seznámení se s depoziční aparaturou a spektroskopickou elipsometrií v praxi. Za odbornou pomoc bych chtěla také poděkovat Rutulovi Rajendrovi Trivedimu a Eriku Páleschovi (AFM).

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	Tenké vrstvy.....	8
2.2	Plazmochemická depozice tenkých vrstev	9
2.2.1	Plazma	9
2.2.2	Plazmová polymerace	10
2.2.3	Mechanismus plazmové polymerace	10
2.2.4	Technologie přípravy tenkých vrstev plazmových polymerů	12
2.3	Plazmové polymery na bázi organokřemičitanů	13
2.4	Metody analýz plazmových polymerů.....	14
2.4.1	Měření tloušťky tenkých filmů	14
2.4.1.1	Elipsometrie	14
2.4.1.2	Interferometrie.....	15
2.4.2	Strukturní charakterizace povrchů a filmů	17
2.4.2.1	Řádkovací elektronová mikroskopie (SEM).....	17
2.4.2.2	Prozařovací elektronová mikroskopie (TEM).....	17
2.4.2.3	Difrakce rentgenových paprsků (XRD)	17
2.4.2.4	Rastrovací sondová mikroskopie (SPM).....	18
2.4.2.5	Rastrovací tunelovací mikroskopie (STM)	18
2.4.2.6	Mikroskopie atomárních sil (AFM)	18
2.4.3	Chemická charakterizace povrchů a filmů	19
2.4.3.1	Infračervená spektroskopie (IR).....	19
2.4.3.2	Augerova elektronová spektroskopie (AES).....	21
2.4.3.3	Fotoelektronová spektroskopie (XPS)	21
2.4.3.4	Rutherfordův zpětný rozptyl (RBS)	21
2.4.3.5	Hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů (SIMS)	22
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	23
3.1	Použité materiály.....	23
3.1.1	Monomer	23
3.1.2	Pracovní plyny.....	23
3.1.3	Substrát.....	23
3.2	Depoziční systém	24
3.3	Čerpací systém.....	24

3.4	Dávkování monomerů.....	25
3.5	Generace plazmatu.....	26
3.6	Postup přípravy tenkých vrstev	27
3.7	Charakterizace tenké vrstvy	27
3.7.1	Elipsometrie	27
3.7.2	Mikroskopie atomárních sil.....	28
3.7.3	Infračervená spektroskopie	30
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	31
4.1	Depozice.....	31
4.2	Elipsometrie	31
4.3	AFM.....	31
4.4	Infračervená spektroskopie	34
5	ZÁVĚR	36
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	37
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	38

1 Úvod

Plazmová polymerace je perspektivní technologií pro přípravu funkčních materiálů ve formě tenkých vrstev s řízenými fyzikálně-chemickými vlastnostmi. Tato technologie umožňuje depozici souvislé homogenní vrstvy o tloušťce od několika nanometrů do několika mikrometrů na rovinné podložky. Podložkou může být sklo, křemíková deska, kov, polymer, keramika nebo kompozitní materiál.

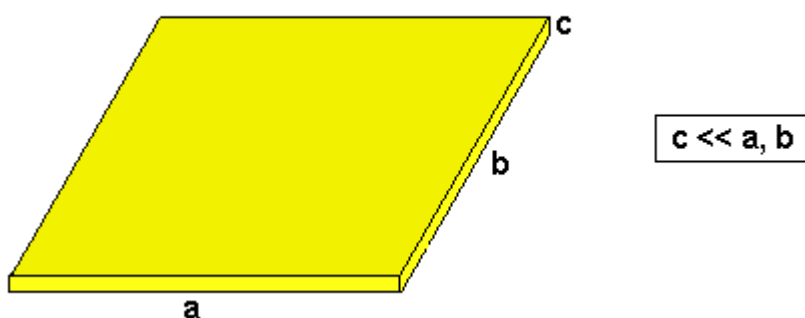
Plazmová polymerace je hojně využívanou metodou v mnohých technologických postupech. Hlavní využití nachází při úpravě povrchů materiálu a modifikaci jejich adheze a smáčivosti. Plazmové polymery lze využít jako kompatibilní mezivrstvu mezi výztuží a matricí kompozitních materiálů. Své uplatnění nachází v mikroelektronice, kde se využívá jako dielektrická vrstva. Lze je aplikovat jako bariérové vrstvy (například omezení efektu úbytku oxidu uhličitého a nárůstu obsahu kyslíku v PET lahvích), biokompatibilní materiály, které se používají v lékařství, chemické senzory a separační membrány. Také lze připravovat vodivé plazmové polymery, které mohou být využity v nanotechnologiích a elektronice.

Ke strukturní, chemické a optické charakterizaci tenkých vrstev slouží celá řada moderních metod. Ke strukturní charakterizaci byla použita mikroskopie atomárních sil, která využívá k mapování povrchu vzorku změny rezonanční frekvence hrotu, který je v těsné blízkosti analyzovaného vzorku. K chemické charakterizaci posloužila infračervená spektroskopie, která je založena na absorpci infračerveného záření a změně vibračně rotačních stavů molekul určitých hodnot vlnových délek, kterým lze přiřadit dle tabulek funkční skupiny. Tloušťka vrstvy a optické parametry lze určit pomocí elipsometrie, která používá ke zjištění těchto informací interakcí mezi vzorkem a elektromagnetickým světlem.

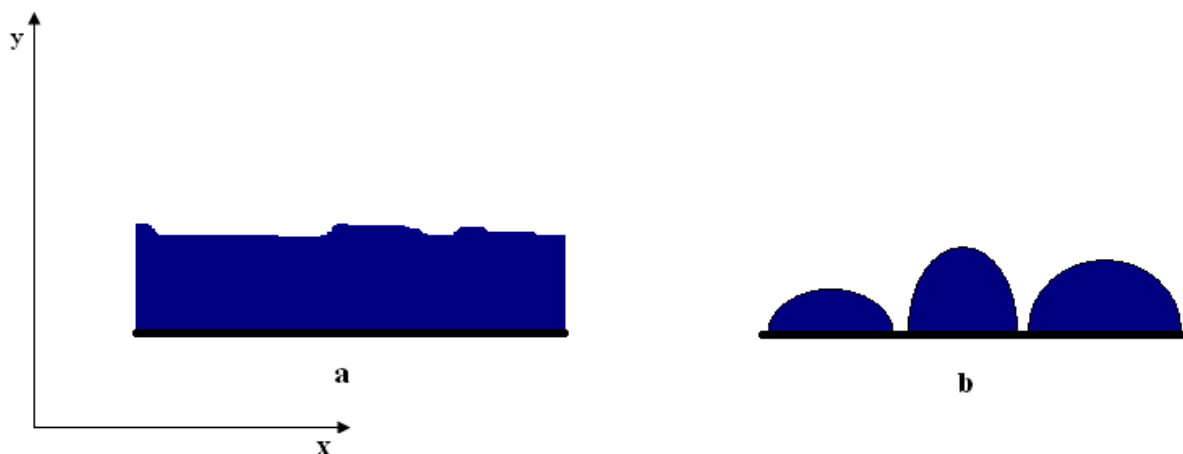
2 Teoretická část

2.1 Tenké vrstvy

Pokud se mluví o vlastnostech materiálů, jsou tyto vlastnosti vztaženy většinou k makroskopickým trojrozměrným tělesům. Pokud se však jeden rozměr tělesa zmenší natolik, že poměr jeho povrchu vůči jeho objemu značně vzroste, pak se hovoří o vrstvách. Vrstva, jak je vidět na obrázku 1, je těleso, jehož jeden rozměr je podstatně menší. Za tenkou je vrstva považována, když její povrchy jsou tak blízko, že její tloušťka významně ovlivňuje její fyzikální vlastnosti. Fyzikální vlastnosti tenké vrstvy se liší od objemových vlastností kompaktního materiálu. Tyto změny lze sledovat např. u elektrických (elektrický odpor), tepelných (teplota tání) a optických (interference) vlastností. Tloušťka tenké vrstvy leží v rozmezí desetin nanometrů až desíti mikrometrů (0,1 nm až 10 μm). Tenké vrstvy mohou být tvořeny látkami anorganickými, organickými i hybridními (organicko-anorganickými) ve formě krystalické, polykrystalické nebo amorfní. Tenké vrstvy mohou být spojité (a) nebo nespojité (b), jak je naznačeno na obrázku 2 [1].



Obrázek 1: Vrstva



Obrázek 2: Spojitá (a) a nespojitá (b) tenká vrstva

2.2 Plazmochemická depozice tenkých vrstev

2.2.1 Plazma

Ve fyzice a chemii se za plazma považuje ionizovaný plyn složený z iontů, elektronů a neutrálních atomů a molekul, který vzniká odtržením elektronů z elektronového obalu atomů plynu (ionizací). Plazma je považováno za čtvrté skupenství hmoty.

Rozdělení a výskyt plazmatu

Plazma můžeme klasifikovat na slabě a silně ionizované. Ve slabě ionizovaném plazmatu je koncentrace nabitých částic zanedbatelná v porovnání s koncentrací neutrálních molekul. Nabitě částice se tedy převážně srážejí s neutrálními molekulami plynu. U silně ionizovaného plazmatu, kde koncentrace nabitých částic převládá nad koncentrací neutrálních molekul plynu, dominují vzájemné srážky nabitých částic.

Dle střední energie částic v plazmatu rozlišujeme vysokoteplotní a nízkoteplotní plazma (Tabulka 1). Za vysokoteplotní se plazma považuje, když střední energie nabitých částic je větší jak 100 eV, této hodnotě přísluší teplota větší jak 1 MK. Plazma s nižší hodnotou střední energie nabitých částic patří mezi nízkoteplotní, přičemž pro neizotermní plazma platí, že teplota elektronů může dosahovat hodnoty až 10^5 K, kdežto teplota iontů a neutrálních molekul je blízká pokojové teplotě. Tato práce se zabývá nízkoteplotním neizotermním plazmatem charakterizovaným nízkým stupněm ionizace.

Tabulka 1: Rozdělení plazmatu dle teploty částic [2]

Nízkoteplotní plazma		Vysokoteplotní plazma
Izotermní plazma $T_e \approx T_i \approx T < 2 \cdot 10^4$ K Plazma za normálního tlaku	Neizotermní plazma $T_i \approx T \approx 300$ K $T_i \ll T_e < 10^5$ K Nízkotlaký doutnavý výboj	$T_i \approx T_e > 10^7$ K Fúzní plazma

S vysokoteplotním plazmatem se setkáváme v experimentech s řízenou termonukleární syntézou, kde se teplota pohybuje řádově okolo 100 MK a v astrofyzice (Slunce, hvězdy). Zařízení s nízkoteplotním plazmatem jsou osvětlovací zářivky, výbojky používané na reklamní účely, kde teplota elektronů se pohybuje v rozmezí od 10^4 – $5 \cdot 10^4$ K a teplota molekul neutrálního plynu a kladných iontů je na úrovni pokojové teploty. S nízkoteplotním plazmatem se setkáváme ve spotřební elektronice, kde se používají plazmové displeje a obrazovky nebo v elektrickém oblouku ke sváření kovových materiálů. Využívá se také v plazmových technologiích, kde se plazma ve výbojích používá na technologické operace v mikroelektronickém, textilním a papírenském průmyslu [2].

Plazma je charakterizována hustotou n (počet nabitých částic v metru krychlovém), teplotou a stupněm ionizace. Stupeň ionizace v rovnovážném stavu je dán Sahovou rovnicí

$$\frac{n_i}{n_n} \approx 2,4 \cdot 10^{21} \frac{T_g^{\frac{3}{2}}}{n_i} \exp\left(\frac{-U_i}{k_B T_g}\right)$$

kde n_i a n_n jsou hustoty ionizovaných a neutrálních atomů, T_g představuje teplotu plynu v Kelvinech, k_B je Boltzmanova konstanta ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$) a U_i je ionizační energie plynu [2].

2.2.2 Plazmová polymerace

Plazmová polymerace je proces formování tenké vrstvy, kde tenký film je nanášen přímo na povrch substrátu. V tomto procesu dochází k přeměně monomeru v polymer, za asistence energie plazmatu, která má za následek tvorbu aktivovaných molekul, elektronů, iontů a radikálů. Plazmová polymerace je technologický proces pro přípravu tenkých polymerních vrstev, ale není to druh polymerace. Termín plazmová znamená energetický zdroj k iniciaci polymerační reakce. Plazmová polymerace je rozdílná od polymerace konvenční, jako je radikálová a iontová. V mnoha případech polymery připravené plazmovou polymerací vykazují rozlišené chemické složení a chemické i fyzikální vlastnosti od polymerů formovaných klasickou polymerací a to i v případě, že jsou použity pro obě polymerace stejné výchozí molekuly monomeru. Unikátní vlastnosti plazmových polymerů jsou dány principem reakčního mechanismu procesu formování polymerů. Jak u běžné, tak u plazmové polymerace jsou radikály aktivní skupiny pro polymeraci, ale při plazmové polymeraci je proces vytváření polymeru zprostředkován stupňovitou reakcí mezi radikály, kdežto při běžné radikálové polymeraci je proces vytváření polymeru dán řetězovými reakcemi, přes adici molekul k reaktivním centrům. U běžné polymerace je uspořádání atomů v molekulách monomeru dosaženo během organické syntézy monomeru a během polymerace monomeru už většinou k přeuspořádání atomů nedochází, kdežto u plazmové polymerace je formace polymeru důsledkem atomárních procesů [3].

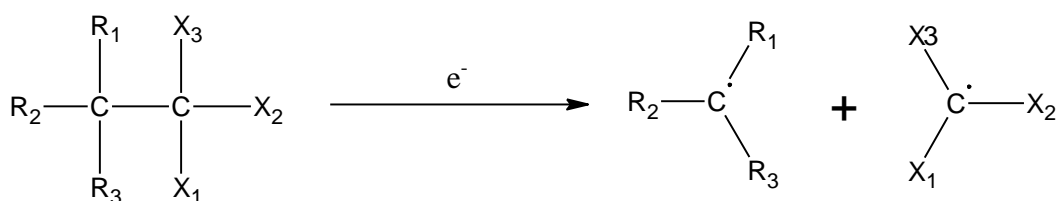
Základem plazmové polymerace je srážka urychlené částice (elektronu) s monomerem za vzniku excitovaných fragmentů, volných radikálů a iontů. Adsorbované aktivované fragmenty vzájemně rekombinují a vytvářejí tenkou vrstvu plazmového polymeru. Rozsáhlá fragmentace se projevuje i rozrušením struktury monomeru, což zabraňuje předvídat u vzniklého polymeru jeho chemickou strukturu. Použitý monomer může být organická sloučenina, která obsahuje nasycené, nenasycené uhlovodíky a organokovy. Charakter polymeru závisí na podmínkách uvnitř reaktoru [3].

Ionizace atomů inertních plynů požaduje vysoké energie, a proto srážkou elektronu s nižší energií nedojde k přenosu celé energie z elektronu na atom a příspěvku k ionizaci. Srážkou molekul s elektronem o energii nižší jak ionizační může nastat disociace molekuly na excitované fragmenty (mohou iniciovat chemické reakce). Koncentrace volných radikálů je většinou o pět až šest řádů vyšší jak koncentrace iontů, z toho tedy plyne, že disociace probíhá častěji oproti tvorbě iontů [3].

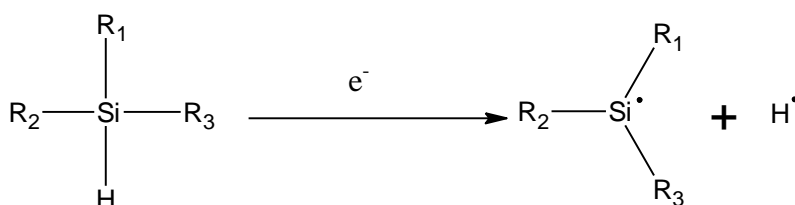
2.2.3 Mechanismus plazmové polymerace

Elementární reakce vyskytující se v plazmové polymeraci jsou tedy fragmentace molekul monomeru, tvorba chemicky aktivních částic (radikálů) a rekombinace aktivních fragmentů. Plazmová polymerace nevyžaduje polymerizovatelné vazby, jako jsou dvojné vazby, trojné vazby, nebo cyklické struktury. Propagační reakce v plazmové polymeraci není řetězová reakce dvojné vazby, ale postupná rekombinace mezi mono- a biradikály vytvořených

fragmentací monomeru. Jak je vidět na obrázku 3 a 4, fragmentace molekul monomeru v plazmě je zastoupena dvěma typy reakcí. Rozsah fragmentace molekul monomeru závisí na energetické úrovni plazmatu a povaze výchozí molekuly. To je také důvodem, proč plazmové polymery vykazují rozdílné chemické složení, když plazmová polymerace probíhá za různých depozičních podmínek (proud monomeru, výkon generátoru, tlak) i v případě, že jsou použity stejné výchozí molekuly pro polymeraci. Základní složení vytvořených plazmových polymerů určuje parametr W/FM [J/kg]. Jde o energie připadající na jednotku hmotnosti, kde W je vstupní výkon v J/s, F je proud par monomeru v mol/s a M je molární hmotnost v kg/mol. Rychlost tvorby polymeru R [g/cm²], je vyjádřena pomocí proudu par monomeru F [g/min] a rychlostní konstanty k [min/cm²], $R = k F$ [3].



Obrázek 3: Štěpení C-C vazby [3]

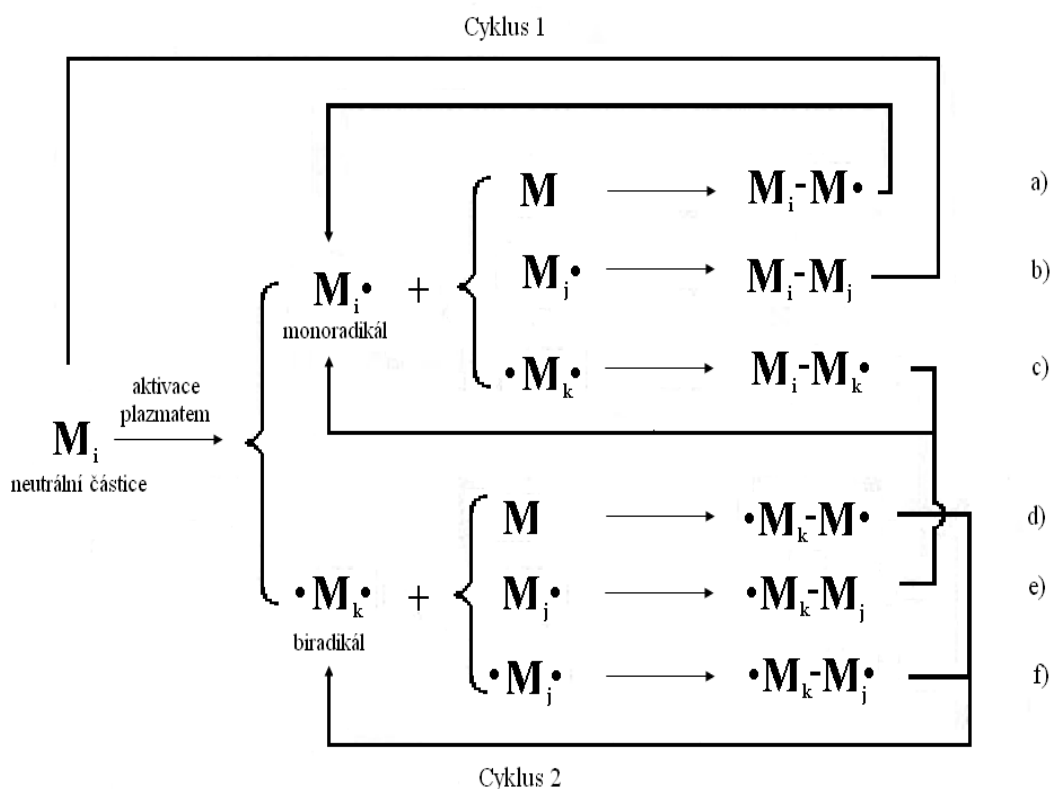


Obrázek 4: Eliminace vodíku[3]

Reakce popisující průběh reakčního mechanismu plazmové polymerace je znázorněn na obrázku 5. Indexy i, j, k označují rozdílné velikosti částic.

- monoradikál M_i se spojí s neutrální molekulou za vzniku nového radikálu $M_i-M\cdot$
- monoradikál může také nekombinovat s dalším monoradikálem $M_j\cdot$ a vytvářet neutrální molekulu M_i-M_j
- a nebo může rekombinovat s biradikálem $\cdot M_k\cdot$ za vzniku monoradikálu $M_i-M_k\cdot$
- biradikál $\cdot M_k\cdot$ se váže k neutrální molekule za vzniku nového biradikálu typu $\cdot M_k-M\cdot$
- biradikál může rekombinovat s monoradikálem $M_j\cdot$ za vzniku monoradikálu typu $\cdot M_k-M_j$
- a nebo může nekombinovat s biradikálem $\cdot M_j\cdot$ za tvorby nového biradikálu $\cdot M_k-M_j\cdot$

V procesu cyklu I nové neutrální molekuly $M-M$ jsou opět aktivovány plazmou v mono nebo biradikály. Během cyklu II nové monoradikály a biradikály dále rekombinují ve větší molekuly [3].



Obrázek 5: Reakční mechanismus plazmové polymerace [3]

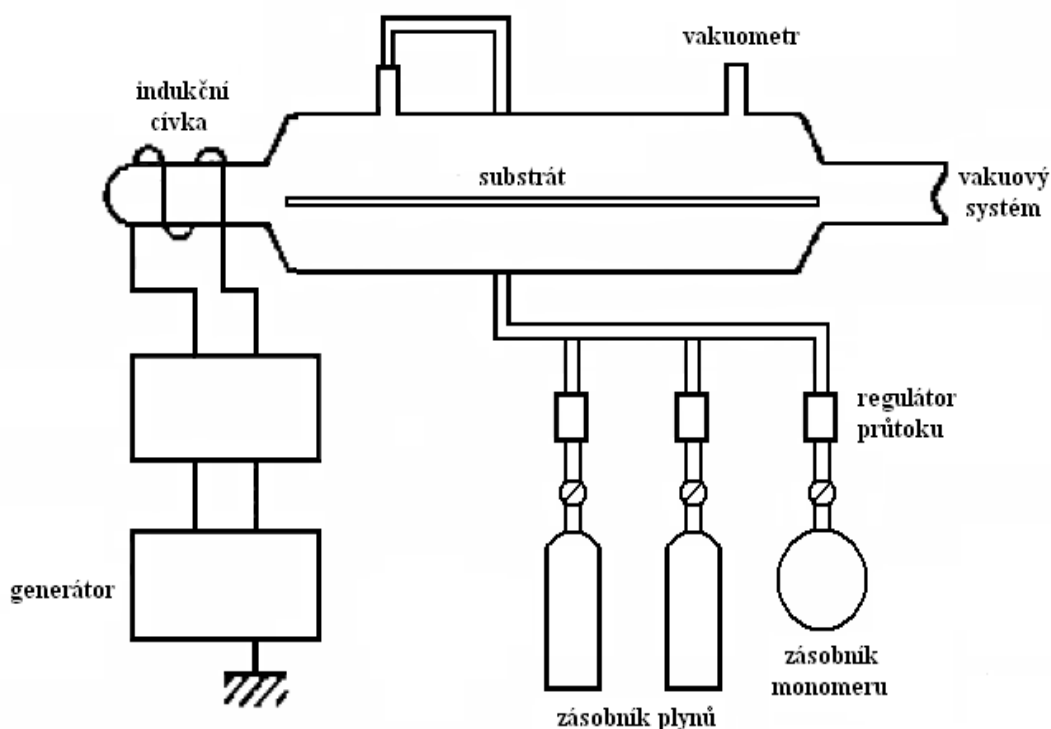
2.2.4 Technologie přípravy tenkých vrstev plazmových polymerů

Molekulám a atomům musí být k dosažení plazmového stavu dodána ionizační energie z vnějšího energetického zdroje. Nejčastěji je využívána energie elektrická. K udržení plazmového stavu musí být použito nízkého tlaku ($1-10^{-2}$ torr). Pro generaci plazmatu musí být zajištěny tři základní položky: energetický zdroj plazmové polymerace, vakuový systém pro udržení plazmového stavu a reakční komora. Obsahem bakalářské práce je příprava vrstev plazmových polymerů v radiofrekvenčním (frekvence řádově 10^7 Hz) plazmatu.

Pro generaci nízkoteplotního plazmatu se při nízkých tlacích využívá stejnosměrný nebo střídavý proud o frekvenci 10 nebo 20 kHz (audio frekvence), 13.56 MHz (radio frekvence) nebo 2.45 GHz (mikrovlnná frekvence). Elektrická energie je atomům a molekulám dodávána pomocí páru elektrod umístěných v reakční komoře v kapacitně vázaných systémech.

Mezi nejčastěji používané typy radiofrekvenčních reaktorů patří zvonová nádoba nebo válcová komora vyrobená ze skla nebo nerezové oceli. Zvonový reaktor je vhodný pro plošný substrát, a válcový reaktor je lepší pro dlouhé substráty jako jsou vlákna.

Na obrázku 6 je zobrazen válcový reaktor pro generaci plazmatu [3].



Obrázek 6: Válcový reaktor pro tvorbu tenkých polymerních vrstev [3]

2.3 Plazmové polymery na bázi organokřemičitanů

Pro plazmovou polymeraci je používána celá řada monomerů, mezi kterými zaujímají přední místo organokřemičitany. Filmy připravené z organokřemičitanů mají pozoruhodné optické, mechanické a elektrické vlastnosti. Molekuly organokřemičitých monomerů jsou složeny z alespoň jednoho atomu křemíku, který je obvykle centrální a organických skupin, které obsahují atomy uhlíku, kyslíku, dusíku a vodíku. Můžeme je rozdělit na silany, siloxany (-Si-O-Si-), silazany (-Si-N-Si-) a oxysilany (-O-Si-) [4].

V tabulce 2 jsou uvedeny příklady nejpoužívanějších organokřemičitanů pro plazmovou polymeraci.

Tabulka 2: Příklady organokřemičitanů používaných při plazmové polymeraci [4]

Název	Vzorec	Zkratka
Hexametyldisiloxan	$(\text{CH}_3)_3\text{-Si-O-Si-(CH}_3)_3$	HMDSO
Tetraetoxysilan	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{-O})_4\text{-Si}$	TEOS
Tetrametyldisiloxan	$\text{H(CH}_3)_2\text{-Si-O-Si-(CH}_3)_2\text{H}$	TMDSO
oktametylcyklotetrasiloxan	$\text{Si}_4\text{O}_4(\text{CH}_3)_8$	OMCATS
Bis(trimetylsilil)metan	$(\text{CH}_3)_3\text{-Si-CH}_2\text{-Si-(CH}_3)_3$	BTMSM
Hexametyldisilazan	$(\text{CH}_3)_3\text{-Si-N-Si-(CH}_3)_3$	HMDSZ
Tetrametylsilan	$\text{Si-(CH}_3)_4$	TMS
Vinyltriethoxysilan	$\text{H}_2\text{C=CH-Si-(OC}_2\text{H}_5)_3$	VTES
Tris(dimethylamino)silan	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{-Si}$	TDAS
Tetrakis(dimethylamino)silan	$(\text{N(CH}_3)_2)_4\text{-Si}$	TDMAS
hexametylcyklotrisilazan	$\text{Si}_3\text{-(NH)}_3(\text{CH}_3)_6$	HMCTSN

2.4 Metody analýz plazmových polymerů

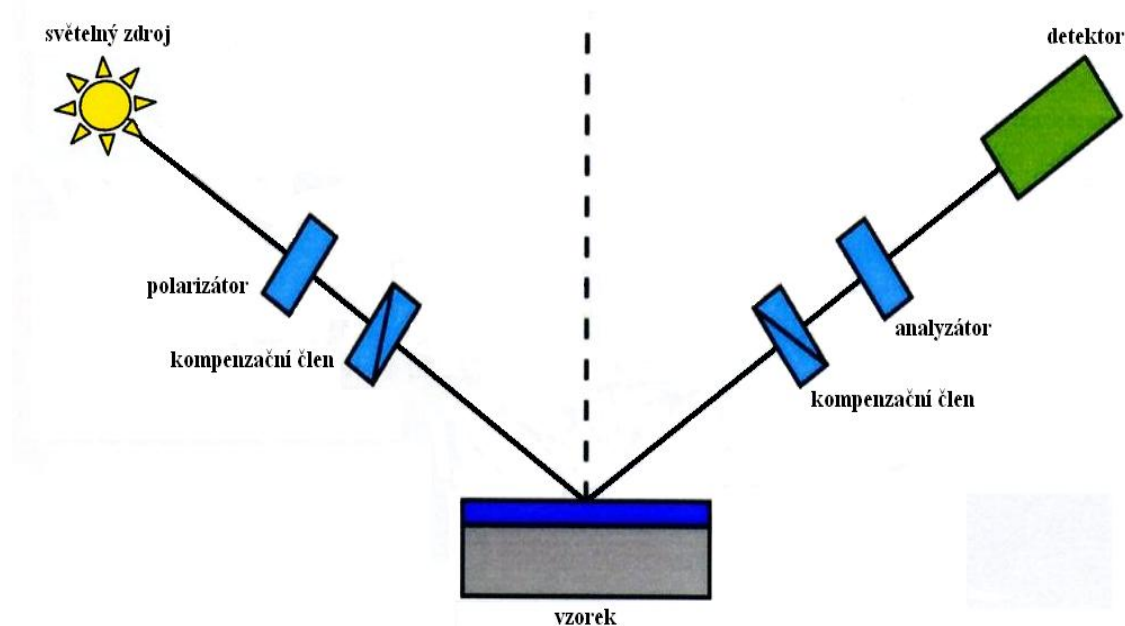
2.4.1 Měření tloušťky tenkých filmů

Tloušťka tenkých filmů patří mezi nejdůležitější parametry ovlivňující jejich vlastnosti. Metody měření tloušťky se rozdělují do několika skupin, jde o metody optické, mechanické a elektrické. Přičemž nejčastěji jsou ke stanovení tloušťky filmů používány metody optické. Optické metody lze použít pro transparentní filmy a poskytují hodnoty tloušťky s vysokou přesností. Měření je provedeno rychle, často nedestruktivně, a používá relativně levný přístroj. Mezi dvě základní optické metody k určení tloušťky filmu patří interferometrie a elipsometrie. Obě metody jsou založeny na měření dopadajícího světla na povrchu filmu a jeho odražené části

2.4.1.1 Elipsometrie

Elipsometrie je nedestruktivní, velmi přesná optická technika určená pro strukturní charakterizaci tenkých vrstev. Umožňuje určení tloušťky vrstvy, optických vlastností (index lomu, adsorpce vrstvy), mikrostrukturu a drsnost povrchu. Velkou výhodou elipsometrie je měření potřebné tloušťky a optických parametrů jednotlivých částí multivrstvy u vícevrstevnatých systémů bez jejího poškození. Technika umožňuje měřit tloušťku i průběžně během procesu vytváření vrstvy.

Metoda využívá šikmého dopadu světla a je založena na změně polarizace světla po odrazu na rozhraní dvou, z optického hlediska, různých prostředí. Podstatou je proměňování poměru amplitudy odraženého světla polarizovaného v rovině dopadu a světla polarizovaného kolmo k rovině dopadu a jejich fázový rozdíl. Zpracování elipsometrických experimentálních dat je velmi složité a vyžaduje užití počítačové techniky, kde jsou data analyzována za účelem stanovení tloušťky vrstvy, jejího indexu lomu a absorpce vlny. Metoda je vhodná pro vrstvy o tloušťce od desetin nanometru do několika mikrometrů. Schéma elipsometru je znázorněno na obrázku 7. Světelný zdroj, kterým je laser, vyzařuje elektromagnetické záření a je lineárně polarizován polarizátorem. Po průchodu kompenzátorem dopadá na vzorek. Po odrazu je lineárně polarizované světlo přenášeno přes druhý polarizátor, který slouží jako analyzátor k detektoru, kde je sledována intenzita světla [5, 6].



Obrázek 7: Schéma elipsometru

2.4.1.2 Interferometrie

Interferometrie využívá interferenci dvou nebo více paprsků světla, například rozhraní vzduch/povrch filmu a film/substrát, kde rozdíl optické dráhy souvisí s tloušťkou vrstvy. Při interakci dvou nebo více koherentních vln (koherentní vlnění je vlnění o stejné frekvenci, stejném směru kmitání a stejnou fází nebo fázovým rozdílem) monochromatického záření o vlnové délce λ dochází k interferenčnímu jevu, který se projevuje tím, že v určitých směrech nastává zesílení intenzity odraženého záření, v jiných zeslabení. Pomocí dráhového rozdílu optických drah dvou sousedních vln Δl lze určit zda nastane interferenční minimum nebo maximum. Dráhový rozdíl Δl lze vyjádřit jako

$$\Delta l = 2t (n^2 - \sin^2 \alpha)^{1/2}$$

kde n je index lomu vrstvy, α je úhel dopadu vlny na povrch vzorku a t je vzdálenost dvou rozhraní.

Je-li dráhový rozdíl Δl roven sudému násobku poloviny vlnové délky nastává interferenční maximum.

$$\Delta l = 2k \frac{\lambda}{2}$$

Pokud je dráhový rozdíl roven lichému násobku poloviny vlnové délky nastává interferenční minimum.

$$\Delta l = (2k - 1) \frac{\lambda}{2}$$

kde k je řád interferenčního maxima nebo minima [5].

Měření tloušťky pomocí interferenčních barev

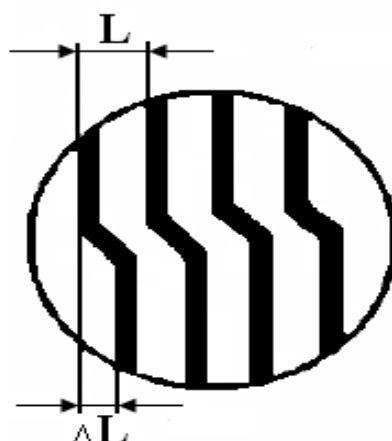
Při dopadu monochromatického světla kolmo na vrstvu, nastávají maxima v odraženém světle pro tloušťky rovné lichému násobku čtvrtvln. Dopadá-li na vrstvu bílé světlo, zesilují se v odraženém světle ty jeho spektrální složky, jejichž tloušťka je rovna lichému počtu čtvrtvln, a zeslabují se ty, jejichž tloušťka je rovna sudému počtu čtvrtvln. Vrstva jeví na odraz určité zbarvení, které odpovídá součtu zesílených složek. V odraženém světle se postupně vytváří vrstva, která při osvětlování bílým světlem získává postupně různá zbarvení. Příslušné barvy pak odpovídá podle tabulek různá tloušťka. Vjem barev je do jisté míry subjektivní a metodu lze použít pro tloušťku vrstvy 50 – 1500 nm s chybou kolem 20 nm. Objektivně lze měřit tento jev použitím spektrofotometru [5].

Měření tloušťky pomocí Tolanského metody

Metoda je založena na víceprskové interferenci světla na vzduchové mezeře vytvořené mezi měřeným vzorkem a polopropustným zrcadlem. Měřený vzorek je připraven tak, že se pokryje nepropustnou vrstvou kovu s vysokou odrazivostí (např. Al, Ag). Mezi takto připraveným vzorkem a polopropustným zrcadlem se vytvoří vzduchová klínová mezera s malým úhlem klínu. Celý tento systém se pak osvětlí monochromatickým světlem s vlnovou délkou λ . Nastává-li interference monochromatického světla na tenké vrstvě, která má tvar klínu, budou podmínky pro interferenční maxima a minima splněny vždy pro určité tloušťky, takže při pozorování interferenčního obrazu uvidíme střídající se temné a světlé rovnoběžné proužky stejné tloušťky. V mikroskopu jsou pozorovány proužky stejné tloušťky (obrázek 8). Proužky jsou od sebe vzdáleny o $\lambda/2$. Pro výpočet tloušťky vrstvy potom platí vztah

$$t = \frac{\Delta L}{L} \cdot \frac{\lambda}{2}$$

kde λ je vlnová délka použitého monochromatického záření, L je vzdálenost proužků a ΔL je posunutí proužků. Pomocí této techniky lze měřit vrstvy v rozsahu 3 nm až 2 μm s přesností 1-3 nm [5,6].



Obrázek 8: Interferenční proužky

2.4.2 Strukturní charakterizace povrchů a filmů

2.4.2.1 Řádkovací elektronová mikroskopie (SEM)

SEM patří mezi nejpoužívanější, nedestruktivní metody k charakterizaci tenkých filmů. Elektrony jsou termicky emitovány z wolframového nebo LaB_6 vlákna katody, jsou urychlovány anodou a soustředěny dvěma po sobě jdoucími kondenzačními čočkami do úzkého svazku s průměrem 10 Å. Paprsek projde dvojicí skenovacích (rastrovacích) cívek umístěných na čočce objektivu a odráží paprsek buď lineárně nebo v rastrovém tvaru (módu) přes obdélníkovou oblast povrchu vzorku. Energie elektronového paprsku je v rozmezí od několika keV až 50 keV, přičemž pro měření jsou běžně využívány s hodnotou 30 keV. Po dopadnutí na vzorek dochází k interakci elektronových svazků s atomy v místě nebo blízkosti povrchu vzorku a produkci signálu. Mezi nejčastěji používané signály pro získání informací o povrchu vzorku patří sekundární elektrony a primární – zpět-odražené elektrony a charakteristické X-záření. Pomocí těchto signálů je vytvořen na monitoru výpočetního zařízení obraz, který je mnohokrát zvětšený a má vzhled tradičního mikroskopového obrazu, ale s mnohem větší hloubkou a ostrostí [5,6].

2.4.2.2 Prozařovací elektronová mikroskopie (TEM)

V porovnání se SEM má tato metoda vyšší rozlišovací schopnost. SEM podává informace o atomové struktuře a defektech ve struktuře materiálu. Vzorek musí být dostatečně tenký a musí být sejmut ze substrátu, který je pro elektrony neprostupný. Elektrony jsou emitovány ze zdroje, kterým je katoda obklopená zápornou elektrodou a jsou urychlovány anodou. Elektrony jsou pomocí kondenzačních čoček koncentrovány do elektronového svazku a ten dopadá na vzorek. Elektronový paprsek, který byl částečně přenesen přes velmi tenký vzorek nese informaci o vnitřní struktuře vzorku. Těsně pod vzorkem se nachází objektiv, který vytváří první zvětšený obraz předmětu. Obraz je dále zvětšen projektorem objektivu a je zobrazen na obrazovce nebo vyfotografován. Difraktované elektrony podávají informaci, která je použita pro stanovení atomární struktury materiálu ve vzorku. Šířící se elektrony formují obraz z malých částí vzorku a kontrast snímku je dán interakcemi mezi elektrony a složkami atomu přítomných ve vzorku. Analýza šířících se elektronů dává informaci o atomové struktuře a o defektech v materiálu. Urychlené elektrony ve svazku mají energii 125 až 300 keV, nebo i vyšší (1 MeV). Vzorek musí být dostatečně tenký (10 – 100 nm), aby procházející elektrony nebyly absorbovány a aby nedocházelo k vícenásobnému rozptylu elektronů. Rozlišovací schopnost je 1 Å [5,6].

2.4.2.3 Difrakce rentgenových paprsků (XRD)

Metoda podává informace o krystalové struktuře včetně mřížky, slouží k identifikaci neznámých materiálů, velikosti a orientaci krystalů, defektů ve struktuře, k měření strukturních vlastností, koncentračních profilů, tloušťky filmů a atomových uspořádání v amorfních materiálech a multivrstvách. Výhodou je nedestruktivnost metody a také nevyžaduje komplikovanou přípravu vzorku nebo sejmutí filmu z podkladu (substrátu). Technika měření je založena na interakci rentgenových paprsků s pevnou látkou, kdy dochází

k jejich difrakci (ohybu). Rozptýlené vlny spolu vzájemně interferují a difrakční maxima poskytují informace o struktuře vrstvy. Pronikavost rentgenových paprsků je mnohem větší ve srovnání s elektrony a proto se využívá malých úhlů, které umožňují studium struktury vrstev s větší přesností než pomocí elektronů. Lze tak získat difrakční obrazy i pro velmi tenké vrstvy (5 nm) [5,6].

2.4.2.4 Rastrovací sondová mikroskopie (SPM)

Jedná se o nedestruktivní metody, které jako jedny z prvních vytvářely skutečný obraz povrchu s rozlišením na atomární úrovni. Obrazy SPM jsou získávány umístěním mechanické sondy do velmi těsné blízkosti povrchu vzorku. Charakteristická vzdálenost mezi povrchem sondy a povrchem vzorku je okolo 0,1 – 10 nm. Podstatou metody je měření interakce mezi vrcholem hrotu sondy a vzorkem. Sonda se během měření pohybuje podle přesně definovaného vzoru – tzv. rastru. SPM podává informace o vertikálních rozměrech atomárních a molekulárních struktur, nano- a mikro-objektů povrchu vzorku na základě atomárních sil.

Mezi nejvýznamnější metody SPM patří rastrovací tunelovací mikroskopie (STM) a mikroskopie atomárních sil (AFM) [5,11].

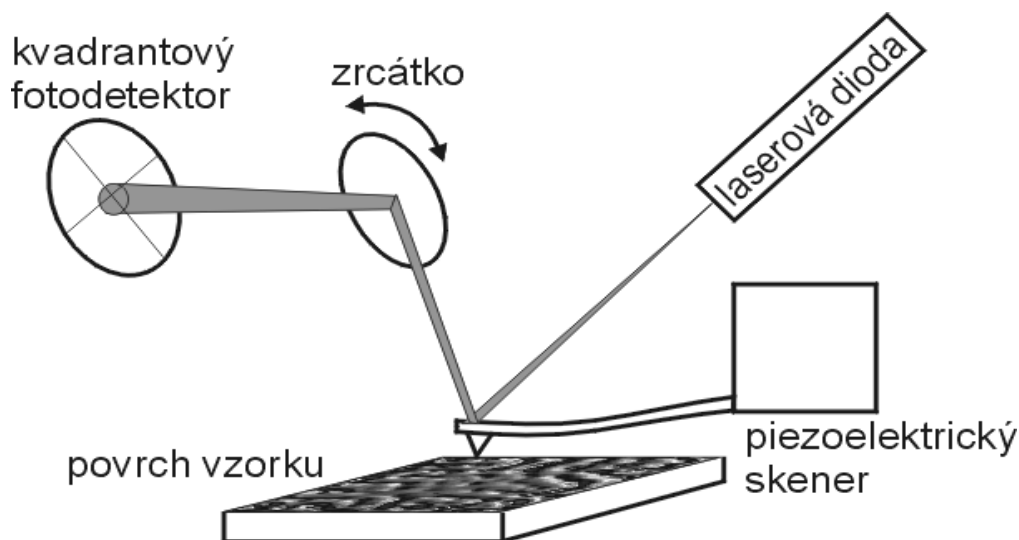
2.4.2.5 Rastrovací tunelovací mikroskopie (STM)

Vzorek je snímán atomárně citlivým kovovým hrotem (např. wolfram), který je umístěn v těsné blízkosti (řádově 10^{-1} nm) a je mechanicky připojen ke skeneru. Mezi hrot a vzorek je vloženo malé stejnosměrné napětí a protéká tzv. tunelovací proud, který závisí na vzdálenosti hrotu od povrchu. Tunelovací proud se mění se vzdáleností hrotu od povrchu a závisí na napětí mezi hrotem a povrchem vodivého vzorku. Podle režimu měření může být měřený signál dvojího druhu. U režimu s konstantní výškou se udržuje nastavená hodnota vzdálenosti hrotu od vzorku a měří se velikost tunelovacího proudu. Tento režim umožňuje rychlé snímání obrazu, protože není nutné pohybovat vzorkem, ale je méně přesný, neboť při velkých vzdálenostech hrotu od povrchu se proud dostává pod dobře měřitelnou úroveň. V režimu s konstantním proudem se stálá úroveň proudu udržuje pomocí zpětné vazby. Měřenou veličinou je napětí přikládávané k pohybovým prvkům z piezoelektrické keramiky. Tento režim je sice pomalejší, ale umožňuje sledovat větší změny profilu povrchu [5,7,8].

2.4.2.6 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Mikroskopie AFM mapuje rozložení atomárních sil na povrchu vzorku. Tyto síly jsou vyvolány těsným přiblížením hrotu k povrchu, čímž vzniká přitažlivá nebo odpuzivá síla, která způsobí ohyb raménka (nosníku) s hrotem. Toto ohnutí je snímáno citlivým detekčním zařízením. Výhodou této metody je možnost studovat jak nevodivé, tak i vodivé vzorky. Detekce ohybu raménka se provádí zpravidla laserovou diodou a fotodetektozem. Laserová dioda vytváří skvrnu konečné velikosti dopadající na špičku raménka a odražené světlo dopadá na citlivý fotodetektor, který je rozdělen na čtyři části. Při měření se ohyb raménka projevuje posunem odražené stopy, takže energie v jednotlivých kvadrantech už nebudou stejné. Z jejich velikostí je možno určit vychýlení raménka. Kromě výchylky raménka ve vertikálním

směru je možné detekovat pohyb skvrny v horizontálním směru. Princip detekce je uveden na obrázku 9.



Obrázek 9: schéma detekce vychýlení raménka [7]

AFM používá k vyhodnocení informací kontaktní režim, který může být rovněž využit pro sledování tribologických vlastností povrchu (tření, adheze). V kontaktním režimu je vzdálenost hrotu a povrchu tak malá, že výsledná odpuzivá síla se snaží vychýlit raménko od povrchu. Tuhost musí být menší, než tuhost držící pohromadě atomy povrchu, jinak se raménko neohne a může dojít k poškození vzorku. Kontaktní mód má dva režimy – konstantní síly nebo konstantní výšky. V bezkontaktním režimu je hrot ke vzorku přitahován, a proto musí být raménko dostatečně tuhé, aby nedošlo k poškození vzorku. V této vzdálenosti však na něj působí malé síly, ohyb raménka je velmi malý, tudíž i měřicí signál je velmi slabý. Z tohoto důvodu je celé raménko rozkmitáváno blízko své rezonanční frekvence s rozkmitem jednotek nm. Měřenou veličinou, vedoucí k zobrazení povrchu, je změna rezonanční frekvence při přiblížení hrotu k povrchu [7,8].

2.4.3 Chemická charakterizace povrchů a filmů

Charakterizace tenkých filmů zahrnuje identifikaci povrchových a podpovrchových atomů a chemických skupin, jejich laterální a hloubkové distribuce. K zjištění těchto informací slouží následně uvedené analytické techniky, které využívají interakcí fotonů, elektronů nebo iontů se studovaným vzorkem. Interakce jsou charakterizovány změnami energetických stavů atomů, molekul nebo emisemi elektromagnetického záření elektronů či iontů.

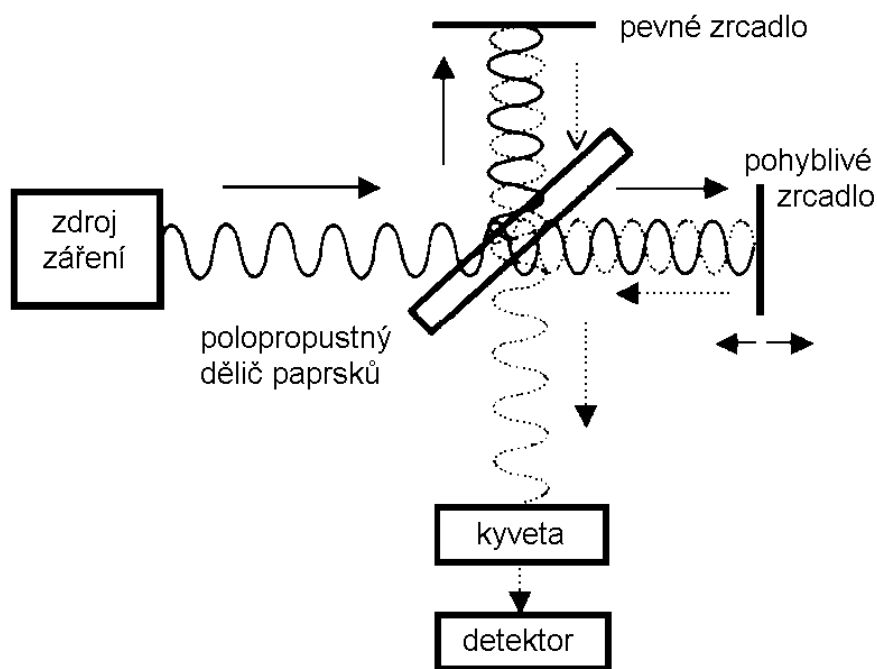
2.4.3.1 Infračervená spektroskopie (IR)

Podstatou infračervené spektroskopie je interakce infračerveného záření se studovanou hmotou, kdy v případě pohlcení fotonu studovanou hmotou mluvíme o absorpční infračervené spektroskopii a v případě vyzáření fotonu o emisní infračervené spektroskopii. Infračervené

záření pokrývá část elektromagnetického spektra v intervalu mezi 0,78 a 1 000 μm . Pro identifikaci a určování chemické struktury má největší význam infračervená oblast 4 000-670 cm^{-1} . Energie infračerveného záření nestačí na změny elektronových stavů, způsobuje pouze změny vibračních a rotačních stavů molekul. Proto infračervená absorpční spektra jsou spektra vibračně-rotační. V infračervených spektrech sledujeme závislost transmitance nebo absorbance na vlnočtu absorbovaného záření. Absorbovat se může jen záření, jehož energie odpovídá příslušným vibračním a rotačním přechodům. Tyto jsou u různých skupin atomů různé. Z vlnočtu absorbovaného záření jsou získány informace pro kvalitativní analýzu. Analýza spekter obvykle probíhá srovnáním vlnočtů pozorovaných absorpčních pásů s údaji v literatuře.

K měření jsou využívány infračervené spektrometry s Fourierovou transformací tzv. FTIR spektrometry (obrázek 10). Tyto spektrometry používají Michelsova interferometru, který na principu interference zesiluje, resp. zeslabuje záření z polychromatického zdroje. Jedna část paprsku, který dopadá na polopropustný dělič paprsků (z KBr), se od něj odráží na pevné zrcadlo (na obrázku nahoru), kde se odráží a vrací zpět (dolů) k děliči paprsků. Druhá část paprsku přes polopropustný dělič paprsků prochází, odráží se od pohyblivého zrcadla zpět (doleva) a od polopropustného děliče paprsků se odráží dolů. V tomto místě se setkává s první částí paprsku a interferuje s ní. Interferencí se zesilují paprsky, které se setkají ve fázi. Postupně se mění vzdálenost pohyblivého zrcadla, a tím i vlnové délky zesíleného záření. Zpracovaný signál počítač upraví matematickým postupem, kterému se říká Fourierova transformace na absorpční spektrum [10].

Jako zdroj záření slouží elektricky žhavená tyčinka z karbidu křemíku.



Obrázek 10: schéma FTIR spektrometru [10]

2.4.3.2 Augerova elektronová spektroskopie (AES)

Augerův jev spočívá v nezářivé rekombinaci díry na vnitřní hladině daného atomu vzniklého vnějším působením kvanta elektromagnetického záření nebo elektronu s dostatečně velkou kinetickou energií (1-10 keV). Vytvořená díra může být zaplněna elektronem z vyšší hladiny za současného uvolnění energie buď pomocí kvanta elektromagnetického záření nebo může být uvolněná energie předána jinému elektronu na stejné nebo vyšší hladině, který může opustit atom a případně i povrch vzorku. Tento způsob nezářivé rekombinace tvoří základ AES. Zářivá a nezářivá relaxace díry představují dva konkurující si rekombinační procesy. U prvků s atomovým číslem nižším než asi 20 je pravděpodobnějším procesem Augerova deexcitace, u prvků těžších je převládajícím mechanismem zářivá deexcitace. Augerova spektra jsou zaznamenána měřením rozdělení elektronů opouštějících povrch vzorku podle jejich kinetické energie. Poloha linií je charakteristická pro daný prvek, intenzita linie je pak úměrná výskytu daného prvku. Polohu i tvar do značné míry ovlivňuje chemické okolí daného prvku. AES je povrchově citlivá metoda, umožňuje charakterizovat vzorek do hloubky 0,5 – 6 nm [5, 9].

2.4.3.3 Fotoelektronová spektroskopie (XPS)

Podstatou této metody je fotoelektrický jev, kdy dochází k emisi elektronů z látky vlivem absorpce elektromagnetického záření. Energetická bilance fotoionizačního procesu je dána vztahem

$$h\nu = E_B + E_K$$

kde $h\nu$ je energie fotonů budícího záření, E_B je vazebná energie elektronu a E_K je kinetická energie emitovaného fotoelektronu.

Principem metody je měření energetického rozdělení elektronů emitovaných z povrchu vlivem jeho ozáření primárními fotony. Zdrojem excitace (budícím zdrojem) je paprsek Mg nebo Al. Tato charakteristická záření mají relativně nízkou energii 1 254 eV (Mg) nebo 1 487 eV (Al). Hodnoty vazebné energie vnitřních elektronů jsou charakteristické pro každý prvek, který poskytuje v elektronovém spektru sérii linií s charakteristickými hodnotami vazebních energií, což umožní jeho identifikaci. Kvantitativní analýza se provádí vyhodnocením výšky nebo plochy píku. Různé chemické stavy téhož prvku (např. různé oxidační stavy) poskytují ve spektru různé posunutí linie. Jde o povrchově selektivní metodu a tloušťka analyzované povrchové vrstvy je 1 – 5 nm. Je možné provádět určení přítomnosti prvků v libovolné směsi [5].

2.4.3.4 Rutherfordův zpětný rozptyl (RBS)

Tato technika charakterizace tenkých filmů se opírá o využití svazků iontů o velmi nízké hmotnosti a vysoké energie (MeV). Tyto ionty mají schopnost proniknout stovky mikrometrů do hloubky filmů nebo substrátů. Svazky iontů způsobují zanedbatelné odprašování povrchových atomů vrstvy. Ionty postupně ztrácejí svoji vysokou energii díky interakcím s atomy látky a způsobují excitaci a ionizaci atomů. Tyto srážky jsou natolik časté, že energetické ztráty s hloubkou lze považovat za kontinuální (spojitě se měnící). Někdy ionty proniknou elektronovým obalem a interagují přímo s jádrem atomu. Vlivem odpuzování

mezi jádrem atomu a primárním iontem dojde k rozptylu iontu a tento jev se nazývá Rutherfordovým rozptylem. Z měření počtu a energie zpětně rozptýlených iontů lze určit druh atomu, koncentraci a hloubkový koncentrační profil. Ionty používané pro analýzu, např. $^4\text{H}^+$, $^{12}\text{C}^+$ nebo $^{14}\text{N}^+$, jsou urychlovány za vysokého napětí pomocí Van de Graafova urychlovače. Ionty jsou fokusovány a rozptýleny dle jejich hmotnosti. Výsledkem je pak rastrovaný obraz povrchu vzorku. Zpětně rozptýlené ionty jsou analyzovány s ohledem na jejich energii. Elektronické impulsy jsou pak zesíleny a tříděny podle amplitudy napětí nebo energie a vícekanálový analyzátor přináší výsledné RBS spektrum [5].

2.4.3.5 Hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů (SIMS)

Velkou výhodou této metody je její vysoká citlivost (10^{-4} at. %). Žádná z analytických technik povrchové analýzy není schopná odhalit tak nízké koncentrace. Naopak nevýhodou této metody je její destruktivnost a obtížná kvantifikace dat. Podstatou této metody je bombardování povrchu vrstvy primárními částicemi (ionty, atomy) za emise atomárních a molekulárních částic. Tento proces se označuje jako odprašování. Většina odprašených částic je v neutrálním stavu, asi 1 % je emitováno ve formě iontů. Tyto sekundární ionty jsou analyzovány pomocí hmotnostního spektrometru za účelem určení složení vzorku ve stanoveném množství.

Nezbytnými částmi každého spektrometru sekundárních iontů je zdroj primárních iontů. Jako primární ionty jsou nejčastěji používány Ar^+ , O_2^+ a Cs^+ , které jsou fokusovány v paprsky s energií v rozsahu od 2 do 15 keV [5,6].

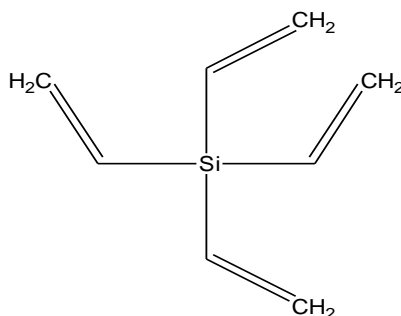
3 Experimentální část

3.1 Použité materiály

3.1.1 Monomer

Tabulka 3: Vlastností monomeru

název	tetravinylsilan
vzorec	$\text{Si}(\text{CHCH}_2)_4$
zkratka	TVS
složení	C (38,10 %), H (57,14 %), Si (4,76 %)
čistota	97 %
molekulová hmotnost	$136,266 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
hustota	$0,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
bod varu	130 – 131 °C
index lomu	1,461
výrobce	Sigma Aldrich



Obrázek 11: tetravinylsilan

3.1.2 Pracovní plyny

Tabulka 4: Vlastnosti kyslíku

název	kyslík
vzorec	O_2
čistota	99,995 %
molekulová hmotnost	$31,999 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
výrobce	Linde-Gas

Tabulka 5: Vlastnosti argonu

název	argon
vzorec	Ar
čistota	99,999 %
molekulová hmotnost	$39,944 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
výrobce	Linde-Gas

3.1.3 Substrát

Tabulka 6: Křemíkový substrát

název	vzorec	rozměry Si destičky	výrobce
křemík	Si	$(10 \times 10 \times 0,6) \text{ mm}^3$	ON SEMICONDUCTOR CZECH REPUBLIC, s.r.o. (Rožnov pod Radhoštěm)

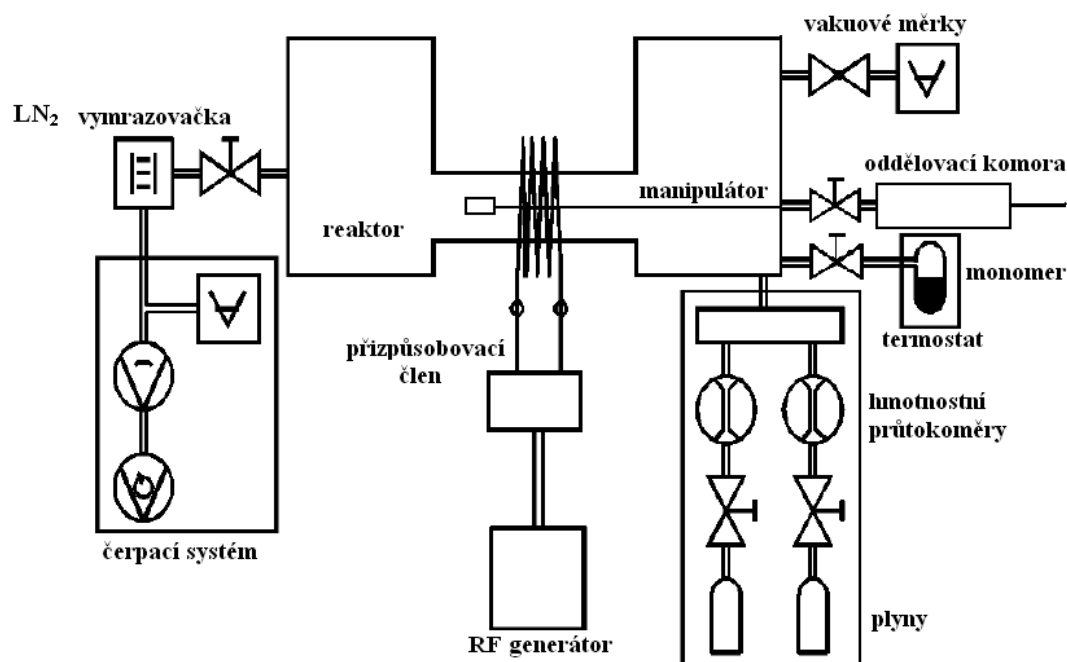
Jako substrát byl zvolen IR transparentní křemík v podobě oboustranně leštěné destičky. Vzorky křemíku jsou řezány z „waferu“ o průměru 6", typ: FZ, TKH – 600 μm .

3.2 Depoziční systém

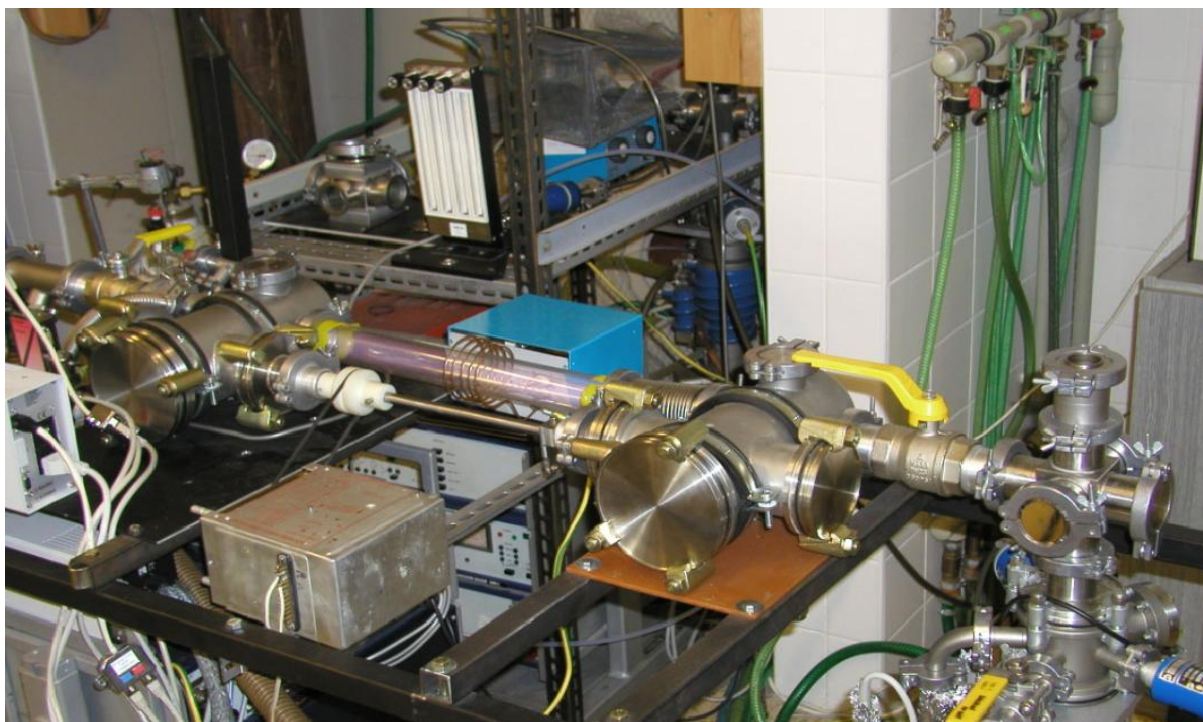
Obrázek a schéma depozičního zařízení je uvedeno na obrázku 12 a 13. Depoziční systém pro přípravu tenkých polymerních vrstev byl navržen pro plazmochemické povrchové úpravy vláken s ohledem na osovou symetrii depoziční komory. Zařízení je snadno přestavitelné pro depozici na plošné substráty s využitím magnetického manipulátoru. Zařízení se skládá z trubkového reaktoru vyrobeného z pyrex skla o objemu 5,9 dm^3 a rozměrech 40 × 400 mm, čerpacího systému, generátoru (zdroj plazmatu) a průtokoměrů pro dávkování plynů.

3.3 Čerpací systém

Vzhledem k tomu, že se v reaktoru pracuje s technickým vakuem a to v rozsahu několika řádů, byly použity různé typy měrek s požadovaným měřicím rozsahem. Čerpací systém je tedy zvolen s ohledem na požadované pracovní tlaky a vakuové měrky jsou vybrány dle měřicích rozsahů. Základem čerpacího systému jsou rotační vývěva Leybold-Trivac D16B, která pracuje v rozmezí tlaků 101 kPa - 10^{-1} Pa s čerpací rychlostí 16 $\text{m}^3 \cdot \text{hod}^{-1}$ a difúzní vývěva s měřicím rozsahem 10^{-1} - 10^{-4} Pa a čerpací rychlostí 110 $\text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (nevýhodou difúzní pumpy je obsah oleje, který může znečišťovat vakuum a proto je využíváno vymrazovací zařízení s kapalným dusíkem). Výrobce čerpacího systému depoziční aparatury je firma Lavat Chotutice. Součástí sestavy pro měření tlaku je vakuometr Pirani VPR 01 s měřicím rozsahem 10^5 - 10^{-1} Pa, vakuometr Penning VPG 01 s měřicím rozsahem 10^{-1} - 10^{-6} Pa a vakuometr Capacitron s měřicím rozsahem 133 - 10^{-2} Pa. Čerpací systém obsahuje chlazení difúzní vývěvy vodou a pneumatické ventily.



Obrázek 12: schéma depozičního zařízení



Obrázek 13: Celkový pohled na aparaturu

3.4 Dávkování monomerů

Průtok monomeru

Monomer může být přiváděn do reaktoru přes nerezový jehlový ventil s číselnou indikací a manuálním ovládáním. Jehlový ventil typ EVN 116 je dodán firmou Pfeiffer Vacuum. Jeho otáčením se vysunuje jehla a tím se mění velikost otvoru pro průtok monomeru. Dalším zařízením pro dávkování monomeru je hmotnostní průtokoměr řízený počítačem. Výrobcem hmotnostního průtokoměru je firma Bronkhorst. Pro dávkování monomeru byl využíván vzhledem k větší přesnosti a tím reprodukovatelnosti výsledků právě hmotnostní průtokoměr. Skleněná nádobka s monomerem je temperována pomocí termostatu na teplotu 15,1 °C, protože monomer musí být udržován kvůli konstantnímu průtoku na stálé teplotě. Dávkování monomeru je zajištěno hmotnostním průtokoměrem v rozmezí 0,2 – 10 sccm.

Průtok plynů

Používané plyny – argon (99,999 %) a kyslík (99,995 %) jsou zaváděny do reaktoru také pomocí hmotnostních průtokoměrů. Pro dávkování argonu je k dispozici průtokoměr v rozmezí 2 – 100 sccm, pro kyslík jsou použity průtokoměry s pracovním rozmezím 0,02 – 2 sccm a 2 – 100 sccm.

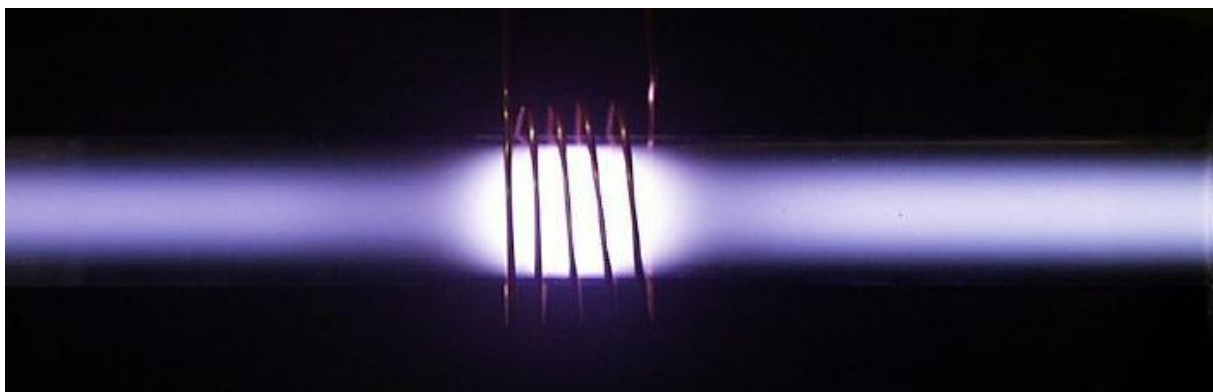
3.5 Generace plazmatu

Pro udržení plazmatického stavu, je třeba dodávat energii pro ionizaci z vnějšího zdroje. Pro generaci nízkoteplotního plazmatu je využíván jako zdroj energie tranzistorový generátor PG 50. Generátor je schopný dodávat výkon v rozmezí 0 – 50 W s frekvencí 13,56 MHz. Na generátoru jsou zabudovány lineární wattmetry pro měření dodávaného a odraženého výkonu. Je možno používat i elektronkový generátor P 503, který pracuje také v kmitočtu 13,56 MHz, ale je schopen dodávat vyšší výkon, a to v mezích 10 – 500 W. Oba rf generátory jsou připojeny k měděné cívce o šesti závitěch přes standardní přizpůsobovací člen. PG generátor umožňuje pracovat v pulzním režimu. Pulzním režimem lze regulovat efektivní výkon v závislosti na čase t_{on} (čas po který je výkon do systému dodáván) a t_{off} (čas po který výkon není do systému dodáván). Efektivní výkon je definován jako:

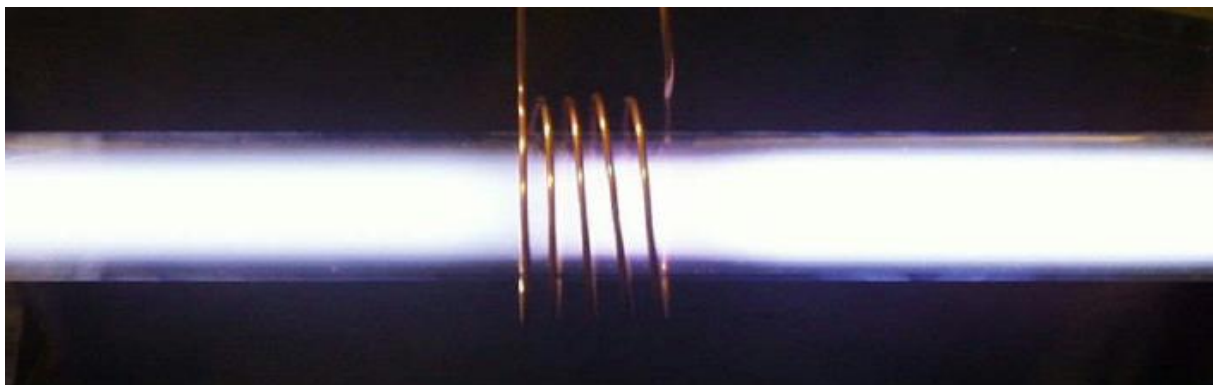
$$P_{\text{eff}} = P_{\text{total}} \cdot \frac{t_{\text{on}}}{(t_{\text{on}} + t_{\text{off}})},$$

kde $P_{\text{total}} = 50 \text{ W}$. Od P_{total} se případně odečte odražený výkon, který se snažíme minimalizovat.

Plazma může být provozováno ve dvou různých módech, které lze nastavit pomocí přizpůsobovacího členu. Mód A, který je vidět na obrázku 14, je charakterizován lokalizovaným výbojem soustředěným pod cívkou. Mód B, ke shlédnutí na obrázku 15, představuje doutnavý výboj hořící podél celé výbojové trubice. Při depozici byl používán mód A.



Obrázek 14: Mód A



Obrázek 15: Mód B

3.6 Postup přípravy tenkých vrstev

Postup depozice tenkých polymerních vrstev je popsán v následujících bodech:

- 1 hodinu před provedením plazmové depozice je nutné nalít do vymrazovacího zařízení kapalný dusík a v průběhu depozice jej doplňovat.
- Vyčerpání prostoru reaktoru na základní vakuum 2×10^{-4} Pa pomocí difúzní a rotační vývěvy.
- Během čerpání je křemíkový substrát vložen do oddělovací komory.
- Evakuace oddělovací komory.
- Po dosažení základního vakua v depoziční komoře je substrát přesunut do výbojové trubice pomocí magnetického manipulátoru.
- Předúprava křemíkového substrátu v kyslíkovém plazmatu (5 sccm, 4 Pa, 25 W) po dobu 10 minut.
- Přesunutí substrátu zpět do oddělovací komory.
- Eliminace zbylého kyslíku v reaktoru pomocí argonu (10 sccm) po dobu 10 minut.
- Uzavření přívodu argonu a čerpání na základní tlak.
- Vpuštění monomeru do reakční komory s nastaveným požadovaným průtokem.
- Nastavení požadovaného efektivního výkonu generátoru pomocí časových konstant t_{on} a t_{off} .
- Zapnutí plazmatu a minimalizace odraženého výkonu pomocí přizpůsobovacího členu tak, aby byl výkon nejintenzivnější.
- Depozice vrstvy dle požadované tloušťky.
- Vypnutí výboje.
- Uzavření průtoku monomeru.
- Vpuštění argonu (10 sccm) na dobu 1 hodiny.
- Vyjmutí vzorku z aparatury a uschování v exsikátoru.

3.7 Charakterizace tenké vrstvy

3.7.1 Elipsometrie

Tloušťka připravených vzorků tenkých polymerních vrstev byla analyzována pomocí spektroskopické elipsometrie. K tomuto měření byl použit spektroskopický elipsometr UVISEL, jehož výrobcem je firma JOBIN Yvon. Elipsometr se skládá z polarizátoru, modulátoru, analyzátoru, multikanálového spektrometru s monochromátorem, a jako světelný zdroj slouží xenonová lampa. Veškerá elipsometrická měření jsou prováděna ve vakuu (10^{-5} Pa) pod úhlem dopadu $70^{\circ}30'$. Optická soustava polarizátoru fokusuje světlený paprsek přiváděný z xenonové lampy optickým kabelem tak, aby dopadal na vzorek. V analyzátoru je umístěná clona, pomocí které je možno nastavit intenzitu paprsku. Při měřeních je clona nastavena ve střední poloze. V hlavě modulátoru prochází světlo odražené ze vzorku přes fotoelastický modulátor a polarizátor. Následně je odražené světlo fokusováno do optického vlákna, odkud je signál přenášen do spektrometru. Spektrometr (FUV 200 monochromátor) proměřuje výsledný signál v rozmezí vlnových délek 250 nm – 830 nm. Měření a analýza dat je zabezpečena softwarem DeltaPsi 2.

3.7.2 Mikroskopie atomárních sil

Měření probíhala na AFM mikroskopu NTEGRA Prima (NT-MDT) (obrázek 16) se skenovacím rozsahem $(100 \times 100 \times 10) \mu\text{m}^3$, který umožňuje měřit vzorky o velikosti do průměru 40 mm a výšky 15 mm a do hmotnosti 100 g. Zařízení je schopné využívat více než 40 měřicích metod, což umožňuje analyzovat fyzikální a chemické vlastnosti povrchu s vysokou přesností a rozlišením. Je možné provádět experimenty ve vzduchu i v kapalinách. Vzorky byly snímány v semikontaktním režimu. K měření byl použit křemíkový hrot NSG03 upevněný na ohebném nosníku obdélníkového tvaru. Technické parametry hrotu a nosníku jsou uvedeny v tabulce 7 a 8. Uvedené údaje jsou doplněny obrázky 16, 17 a 18.

S využitím metody mikroskopie atomárních sil byly získány obrazy povrchu vzorku v 3D projekci pro skenovací oblast $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$. U měření byl využit způsob analýzy povrchu vzorku, kdy hrot je v klidové pozici a vzorek, jehož povrch je analyzován se pod ním pohybuje.



Obrázek 16: AFM zařízení NTEGRA Prima [12]

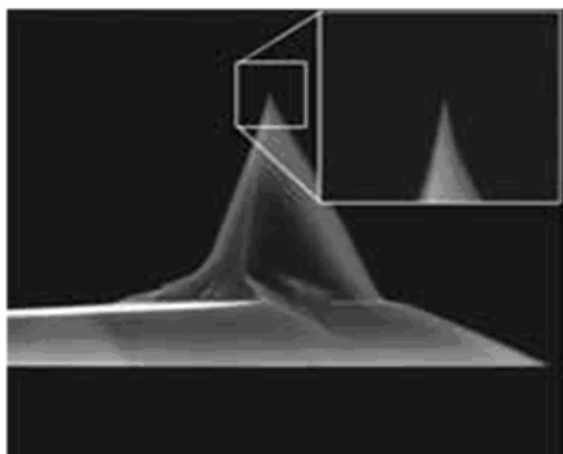
Tabulka 7: Základní technické parametry hrotu NSG03

tvar	tetraedr posledních 50 nm u špičky válcový
výška	14-16 μm
poloměr zakřivení	6 nm
offset	5-20 μm
přední rovinný úhel	$10^\circ \pm 2^\circ$
zadní rovinný úhel	$30^\circ \pm 2^\circ$
boční úhel	$18^\circ \pm 2^\circ$
úhel při vrcholu	$7^\circ - 10^\circ$
materiál	monokrystal křemíku s Au povlakem

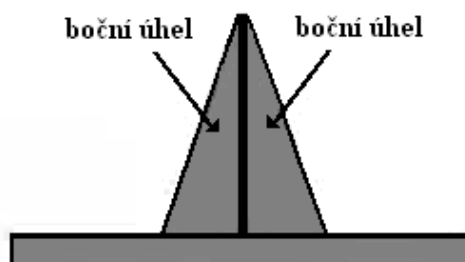
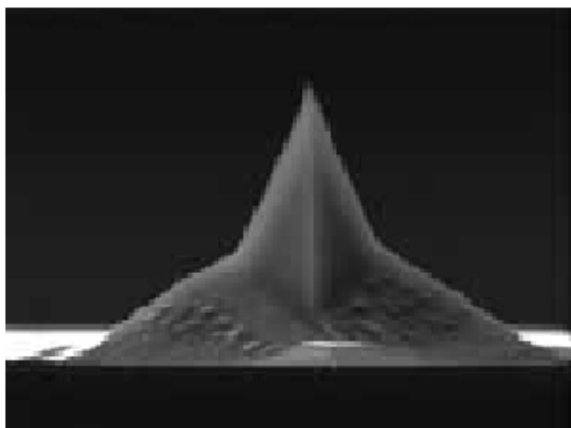
Tabulka 8: Základní technické parametry nosníku hrotu

délka $L \pm 10 \mu\text{m}$	šířka $W \pm 5 \mu\text{m}$	tloušťka $T \pm 0,5 \mu\text{m}$	rezonanční frekvence		
135	30	1,5	min 47	typické 90	max 150

boční pohled



přední pohled



Obrázek 16, 17: Detailní pohled na hrot z boku a zepředu

3.7.3 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie byla využita pro chemickou charakterizaci připravených polymerních vrstev. Identifikace funkčních skupin byla provedena z absorpčních spekter získaných pomocí spektrofotometru. Absorpční spektra byla získána ve vlnočtovém rozsahu $4\,000 - 400\text{ cm}^{-1}$. Měření bylo provedeno na IR spektrofotometru NICOLET IMPACT 400 s měřicím rozsahem $7\,400 - 375\text{ cm}^{-1}$, který je uveden na obrázku 18. Běžný detekční limit tohoto zařízení je 0,1 hm%. Analyzované vzorky mohou být v tekuté, pevné nebo v plynné formě. Spektrofotometr umožňuje měřit vzorky o rozměrech $(22 \times 30 \times 18)\text{ cm}^3$ a hmotnosti několik miligramů.



Obrázek 18: Spektrofotometr NICOLET IMPACT 400 [13]

4 Výsledky a diskuze

4.1 Depozice

V depoziční aparatuře A2 byly deponovány homogenní vrstvy při efektivních výkonech 0,1 W (1,37 Pa) a 10 W (1,35 Pa) a průtoku monomeru 0,45 sccm. Pracuje se s konstantní hodnotou časové konstanty $t_{\text{on}} = 1$ ms a hodnota časové konstanty t_{off} se mění dle požadovaného efektivního výkonu, při kterém je depozice prováděna. Efektivnímu výkonu 0,1 W odpovídá hodnota $t_{\text{off}} = 499$ ms a výkonu 10 W odpovídá $t_{\text{off}} = 4$ ms. Tenké polymerní vrstvy byly připraveny z par monomeru tetravinylsilanu (TVS). Vrstvy byly deponovány na stejný substrát, kterým byla křemíková podložka. Přesný postup depozice byl popsán v experimentální části v kapitole 3.6.

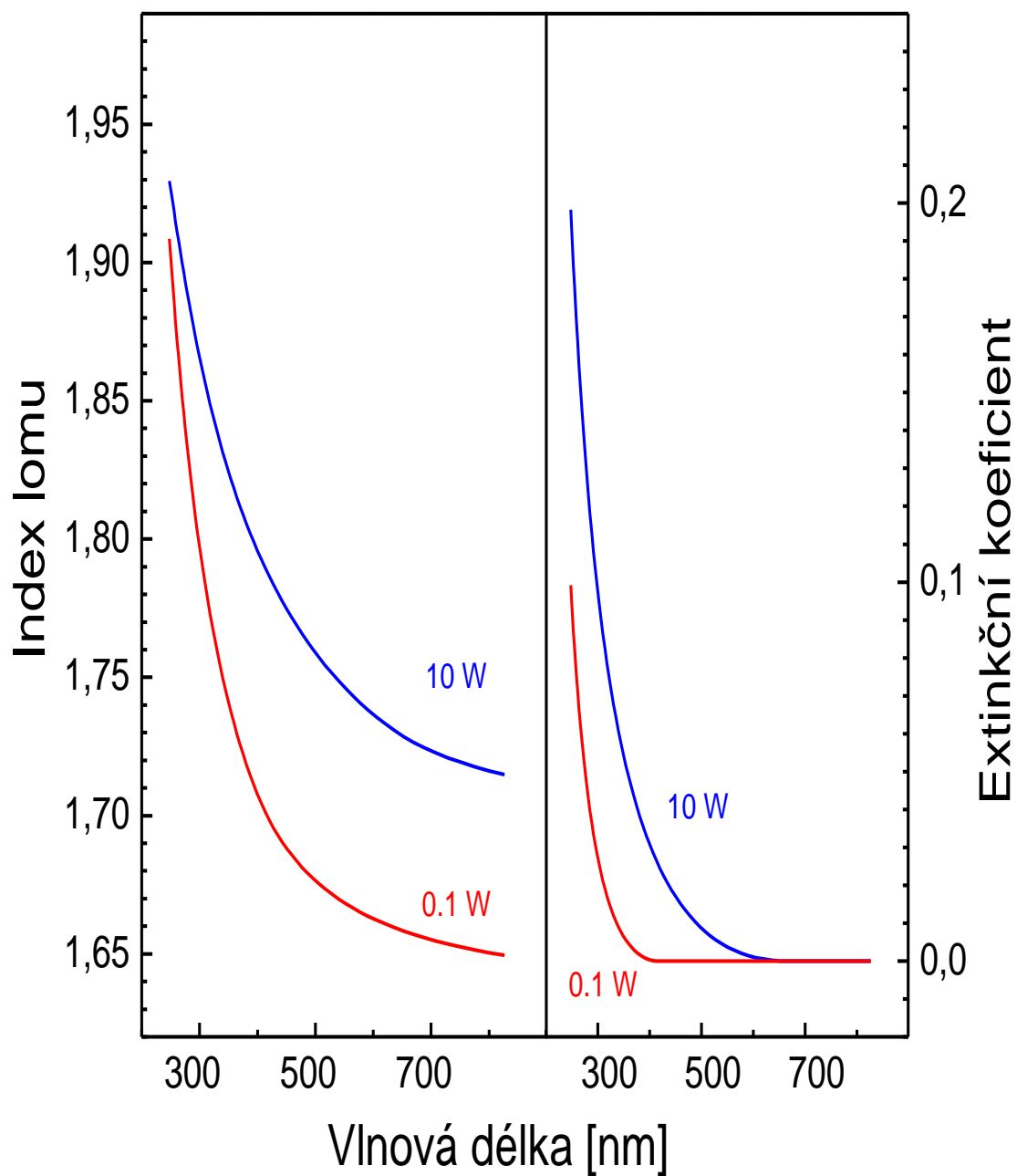
Deponované vzorky byly charakterizovány spektroskopickou elipsometrií, mikroskopií atomární síly (AFM) a infračervenou spektroskopií (IR).

4.2 Elipsometrie

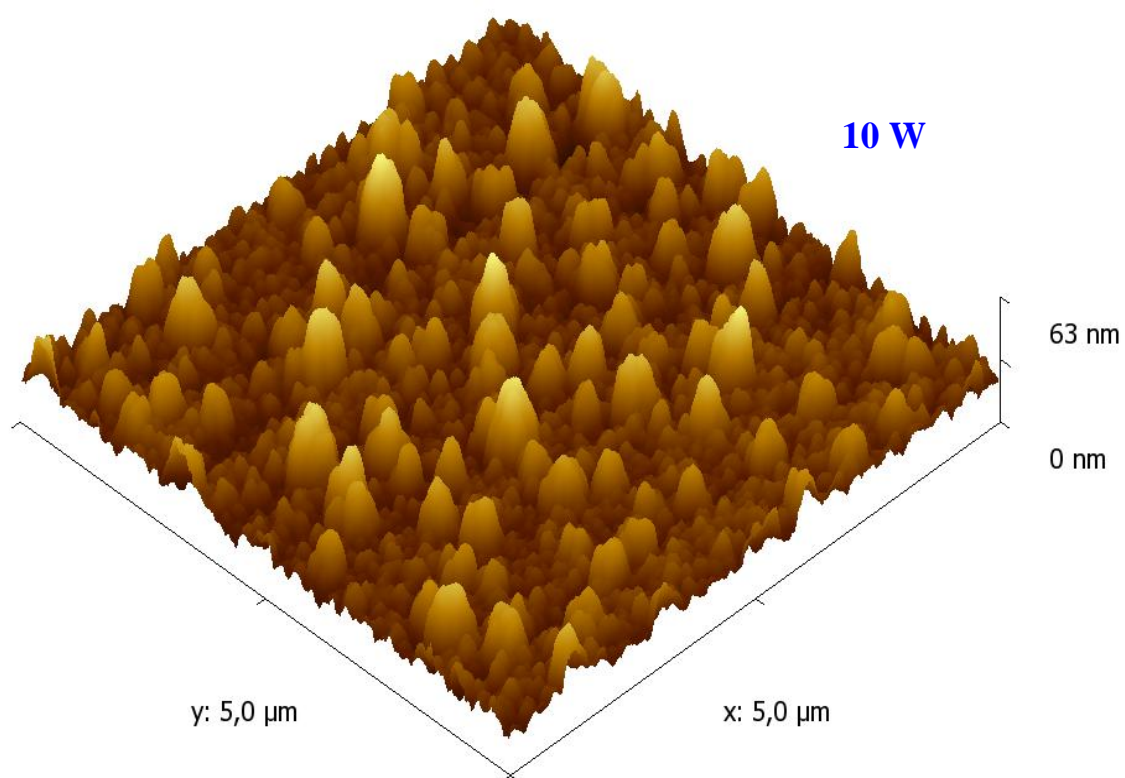
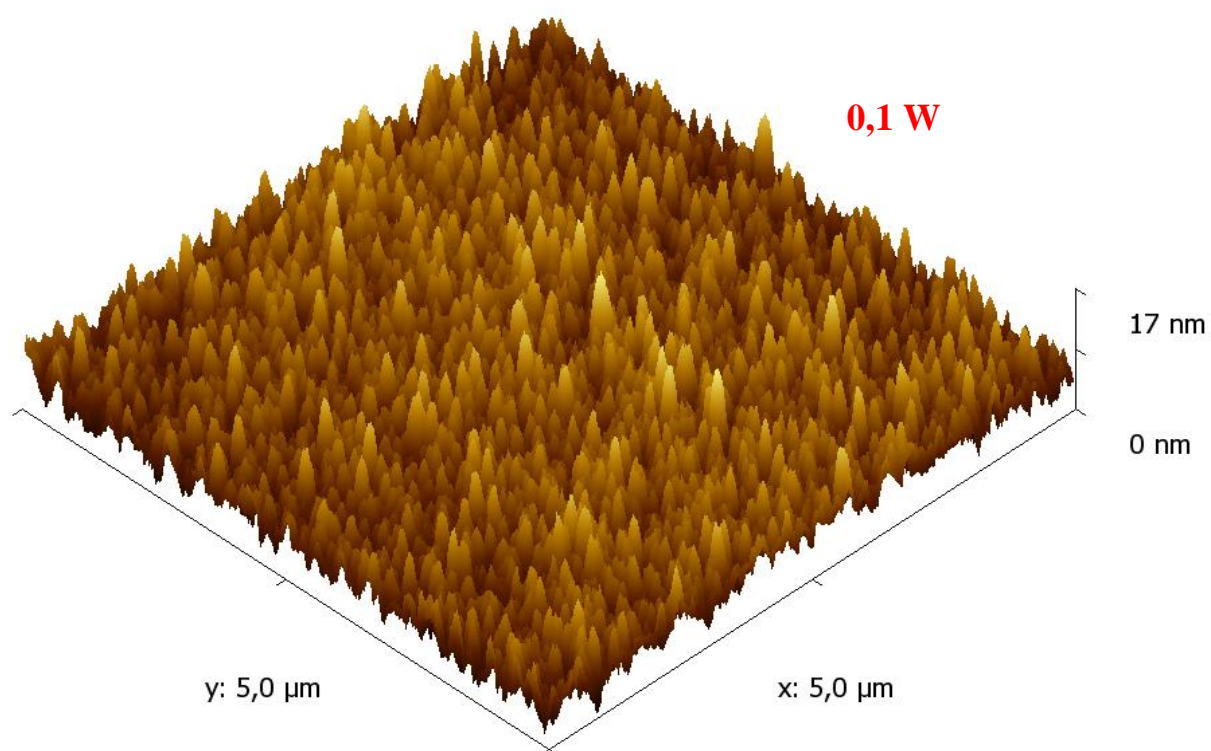
Elipsometrické měření bylo provedeno za účelem zjištění tloušťky a optických parametrů (indexu lomu a extinkčního koeficientu) filmu plazmového polymeru připraveného z par tetravinylsilanu. Měření bylo prováděno po skončení depozice. Tloušťka vrstvy byla stanovena na 992 nm (0,1 W) a 1023 nm (10 W). Disperzní křivky pro index lomu a extinkční koeficient pro pp-TVS film deponovaný při efektivních výkonech 10 W a 0,1 W jsou uvedeny na obrázku 19. Hodnota indexu lomu prudce vzrůstá pro kratší vlnové délky. Z grafu je také patrné, že při vyšším výkonu roste index lomu připravené tenké polymerní vrstvy. Index lomu pro vlnovou délku 633 nm se s výkonem zvýšil z hodnoty 1,63 (0,1 W) na 1,75 (10 W). Extinkční koeficient vzrostl prudce s výkonem z hodnoty 0,09 (0,1 W) na 0,37 (10 W) při vlnové délce 250 nm. Absorpční hrana se s narůstajícím výkonem posouvá směrem k oblasti větších vlnových délek.

4.3 AFM

Morfologie povrchu pp-TVS filmů byla stanovena pomocí metody AFM. Rozdíly v povrchové morfologii mezi filmem deponovaným při nižším výkonu (0,1 W) a vyšším výkonu (10 W) jsou vidět na obrázku 20. Vrstva deponovaná při nižší hodnotě efektivního výkonu vykazuje jemnější strukturu charakterizovanou RMS drsností 2 nm, než vrstva připravená při vyšším výkonu (5,8 nm). Zvýšení drsnosti povrchu při depozici za vyššího výkonu souvisí s vyšší energií částic a tedy s nárůstem významu ablačního procesu.



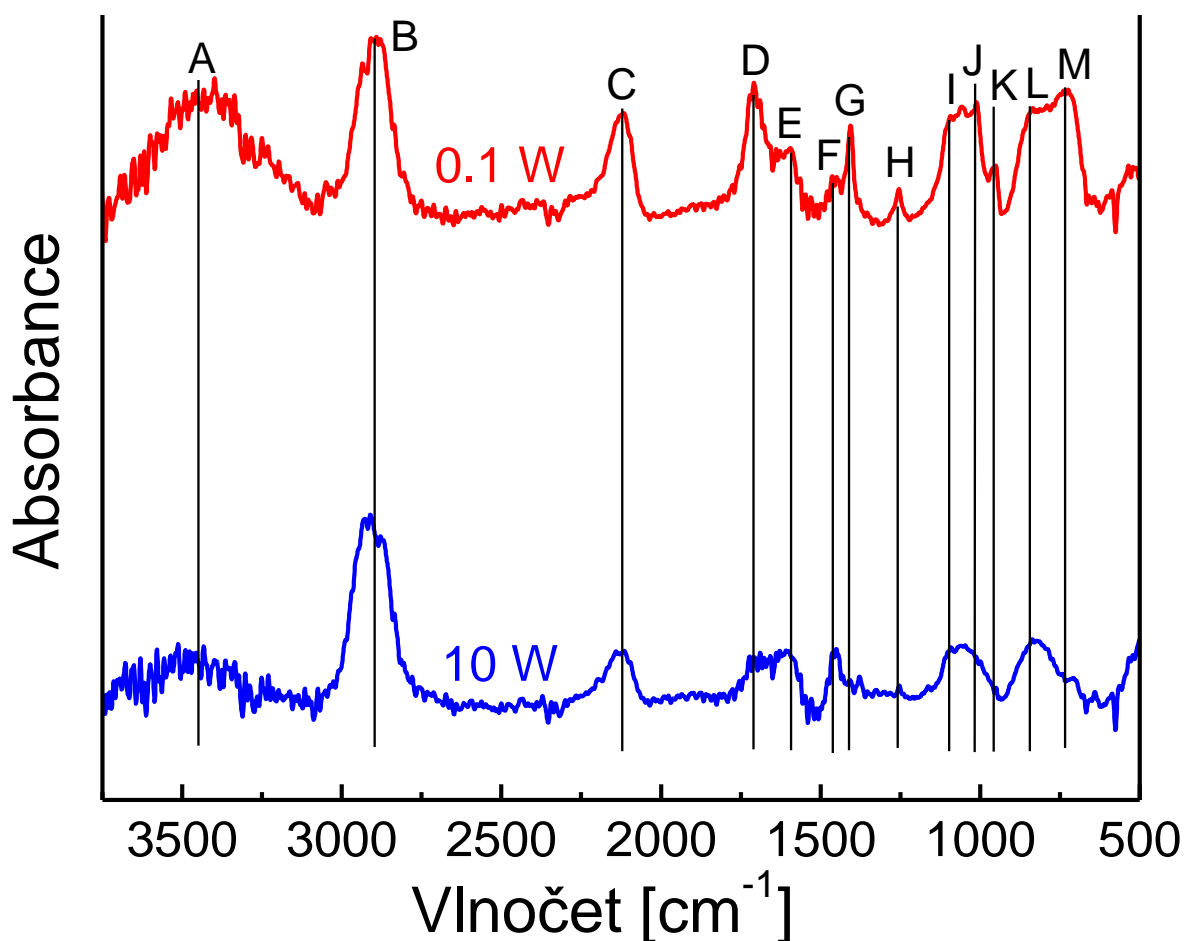
Obrázek 19: Optické parametry tenkých vrstev deponovaných při různých efektivních výkonech



Obrázek 20: Morfologie povrchu tenkých vrstev deponovaných při různých efektivních výkonech

4.4 Infračervená spektroskopie

Plazmové polymerní filmy byly použity pro charakterizaci chemických vlastností. Infračervená spektra pp-TVS filmů deponovaných při výkonech 0,1 W a 10 W jsou uvedena na obrázku 21. Jednotlivým absorpčním pásům byly pomocí údajů nalezených v literatuře [14] přiřazeny charakteristické vibrace funkčních skupin, které jsou uvedeny s příslušným vlnočtem v tabulce 9. Dominantnímu absorpčnímu pásu B odpovídají skupiny CH_2 , CH_3 . Absorpční pás snižuje svoji intenzitu s výkonem a v materiálu tedy ubývá CH_2 a CH_3 skupin. Intenzita absorpčních pásů A, D a I, odpovídající skupinám OH, $\text{C}=\text{O}$ a $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ je při vyšším výkonu menší. Tento pokles poukazuje na nižší obsah kyslíku přítomného v připraveném pp-TVS deponovaného při vyšším výkonu. Ke snižování intenzity dochází také u absorpčních pásů C, H, L a M, které byly přiřazeny chemickým skupinám obsahujícím křemíkové atomy a tento klesající trend odpovídá nárůstu poměru C/Si (organicko-anorganickému charakteru vrstvy) poklesu koncentrace křemíku s narůstajícím výkonem. V plazmovém polymeru je patrný výskyt vinylových skupin, kterým odpovídají pásy E, J, G a K. Ze spekter je vidět, že s vyšším výkonem klesá obsah vinylových skupin přítomných v plazmovém polymeru.



Obrázek 21: IR spektra tenkých vrstev připravených při různých výkonech

Tabulka 9: Přiřazení funkčních skupin jednotlivým absorpčním pásům

absorpční pás	vlnočet [cm⁻¹]	funkční skupina
A	3650-3200	O-H
B	3000 - 2800	CH ₂ , CH ₃
C	2122	Si-H
D	1714	C=O
E	1591	C=C ve vinylu
F	1461	CH ₂
G	1412	CH ₂ ve vinylu
H	1255	CH ₂ v Si-CH ₂ -R
I	1100-1000	Si-O-C
J	1015	=CH ve vinylu
K	959	=CH ₂ ve vinylu
L	845	Si-H
M	732	Si-C

5 Závěr

Hlavním cílem bakalářské práce bylo proniknout do problematiky plazmové polymerace, technologie přípravy tenkých polymerních vrstev plazmochemickou metodou a seznámit se se základními metodami charakterizace tenkých polymerních vrstev.

Pro přípravu jednoduchých vrstev byl použit tetravinylsilan patřící do skupiny organokřemičtanů, které jsou díky svým specifickým mechanickým, optickým a elektronickým vlastnostem často využívány pro depozice tenkých vrstev plazmových polymerů. Velkou výhodou použitého tetravinylsilanu je možnost pomocí nastavených depozičních podmínek měnit organicko/anorganický charakter připraveného polymeru prostřednictvím poměru uhlíkových a křemíkových atomů.

Připravené vrstvy plazmového polymeru z par TVS byly deponovány při stejném tlaku, ale různém výkonu. Takto připravené vzorky byly podrobeny chemické, strukturní a optické charakterizaci. Ke stanovení chemického složení deponované vrstvy byla použita metoda infračervené spektroskopie, která umožnila určit funkční skupiny zabudované v plazmovém polymeru. Morfologie povrchu tenké vrstvy byla zmapována pomocí mikroskopie atomárních sil. K určení tloušťky a optických konstant byla využita elipsometrie. Měřícími technikami bylo ověřeno, že je možné připravit materiály různých vlastností změnou depozičních parametrů plazmatického výboje. Nabízí se tedy možnost připravovat řízenou plazmatickou polymerací materiály požadovaných vlastností.

Mnou připravené tenké polymerní vrstvy z par tetravinylsilanu za stejného tlaku, ale různých hodnot výkonů vykazují odlišnou chemickou strukturu. Při depozici za vyššího výkonu lze na základě již publikovaných výsledků předpokládat, že materiál je více zesíťován, složen z menších fragmentů a tvořen z větší části uhlíkem jak křemíkem, než tomu je při výkonu nižším. Z těchto výsledků je patrné, že je skutečně možné mechanické vlastnosti měnit. Stejně jako mechanické vlastnosti plazmových polymerů, lze měnit také jejich optické vlastnosti, což dokazují výsledky z elipsometrie. Vrstvy připravené při vyšším výkonu dosahují větších hodnot indexů lomu v závislosti na vlnové délce. Polymerní vrstvy připravené při vyšších výkonech jsou také mnohem časově stabilnější a na vzduchu nestárnou, mají větší povrchovou drsnost a vyšší hodnoty modulu pružnosti a tvrdosti.

6 Seznam použitých zdrojů

- [1] **Eckertová, L.:** *Fyzika tenkých vrstev*, Praha 1973, Sign: 2-0706.989
- [2] **Martišovič V.:** *Základy fyziky plasmy*, Bratislava Vydavateľstvo UK, 2006. ISBN 80-223-1983X
- [3] **Inagaki, N.:** *Plasma surface modification and plasma polymerization*, Technomic Publishing Copany, Inc., 1996. ISBN: 1-56676-337-1
- [4] **D'Agostino R., Favia P. and Fracassi F.:** *Plasma Processing of Polymers*, Dordrecht Kluwer Academic Publisher, 1997. ISBN 0-7923-4859-1
- [5] **Ohring M.:** *The materials science of thin films*, Academic Press 2002. ISBN 0-12-524975-6
- [6] **Brundle C., Evans A., Shaun W.:** *Encyclopedia of Materials Characterization*, Elsevier Copyright 1992. ISBN 978-0-7506-9168-0
- [7] **Kubínek R., Vůjtek M., Mašlán M.:** *Mikroskopie skenující sondou*, Olomouc Univerzita Palackého 2003. ISBN 80-244-0602-0
- [8] **Král J., Frank L.:** *Metody analýzy povrchu: iontové, sondové a speciální metody*, Praha: Academia 2002. ISBN 80-200-0594-3
- [9] **Karen R., Kern W.:** *Werner Handbook of Silicon Wafer Cleaning*, Technology 2008. ISBN 978-0-8155-1554
- [10] **Klouda P.:** *Moderní analytické metody*, Ostrava Nakladatelství Pavel Klouda 2003. ISBN 80-86369-07-2
- [11] **Minonov U.L.:** *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*, The Russian Academy of Science, Institute of physics of microstructures, Niznniy Novgorod 2004
- [12] NT-MDT, dostupné z URL <www.ntmdt.com>, citováno dne 2.3.2010
- [13] GMI s.r.o, dostupné z URL <www.gmiinc.com>, citováno dne 1.4.2010
- [14] **Čech V., Studýnka J., Conte N., Peřina V.:** *Physico-chemical properties of plasma polymerized of tetravinylsilane*. Surface & Coatings technology [online] 2006, august; Volume 201, Issues 9-11, 26 February 2007, Pages 5512-5517

7 Seznam použitých zkratek a symbolů

eV	elektronvolt
e	elektron
i	iont
n_i	hustota ionizovaných atomů
n_n	hustota neutrálních atomů
k_B	Boltzmanova konstanta
U_i	ionizační energie
W	výkon
F	proud par monomeru
R	rychlost tvorby monomeru
K	rychlostní konstanta
λ	vlnová délka
\AA	jednotka délky Ångström
at. %	atomové procenta
hm. %	hmotnostní procenta
sccm	standardní kubický centimetr za minutu
TVS	tetravinylsilan